

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1899

ANNULE



CPm 9

ANNUALBERICHT
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

ZWEIUNDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1899)

BAND II.

Protocoll der Sitzung vom 15. Mai	Seite 1855.
» » » » 12. Juni	» 1648.
» » » » 26. »	» 1865.
» » » » 10. Juli	» 1978.
» » » » 24. »	» 2125.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11.

1899.

Sitzung vom 15. Mai 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende legt Einladungen vor, welche von dem »Verein deutscher Chemiker« zu seiner vom 24. bis 28. Mai in Königshütte tagenden Hauptversammlung und von der »Deutschen elektrochemischen Gesellschaft« zu ihrer vom 25. bis 28. Mai in Göttingen stattfindenden Hauptversammlung an die Gesellschaft ergangen sind.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende, auswärtige Mitglied, Hrn. Professor Lassar-Cohn aus Königsberg i/Pr.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Baruch, Dr. J., Lodz;

Wilhelmy, G., Groningen;

Hildebrandt, Dr. med. H., Berlin;

Bornträger, Prof. Dr. A., Palermo;

Uedinck, Dr. A., Castrop;

Pilhashy, B. M., Cincinnati.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Leyden, Paul, Zürich I, Zähringerstr. 45 (durch E. Bamberger und F. Treadwell);

Panzer, Dr. Theodor, Wien IX/III, allgem. Krankenhaus, med. chem. Lab. (durch E. Ludwig und S. Gabriel);

Purfürst, Hans,

Reinbach, Joh.,

Lange, Wilh.,

Siedler, Ph.,

} Marburg i. H., chem. Lab. (durch
Th. Zincke und R. Schenk);

Fingerling, Adolph,

Miklosich, Dominik, Dresden, Lab. f. Farbenchemie d. Techn. Hochschule (durch R. Möhlau und W. Hempel);

Mac Killop, A. C., Chicago, chem. Lab., Univ. of Chicago (durch U. N. Nef und J. Stieglitz);

Haeckel, Fritz, München, Arcisstr. 1 (durch J. Thiele und W. Königs);

- Strebel, A., Apotheker, Frankfurt a. M., Dreissichstr. 42
(durch F. Tiemann und W. Haarmann);
- Ach, Benno, Würzburg, Sophienstr. 8 (durch J. Tafel
und W. Wislicenus);
- Weizmann, Dr. Ch., } Genf, chem. Inst. (durch
Oesterreich, Dr. Paul, } C. Graebe und F. Ullmann);
- Schroeter, Dr. Georg, Privatdocent, Bonn, chem. Inst.
(durch H. Reitter und R. Anspach);
- Widmer, Benno, Zürich V, Zollikerstr. 135 (durch F. Feist
und W. Molz);
- Saigge, Major z. D., Köln, Georgstr. 11 (durch P. Jacobson
und F. Sachs);
- Haarmann, Wilh., Berlin NW., Klopstockstr. 24 (durch
F. Tiemann und C. Harries);
- Stirm, Carl, Charlottenburg, Fasanenstr. 30 (durch C.
Harries und R. Stelzner);
- Buckow, Walter, Berlin SO., Schmidstr. 44 (durch C.
Harries und R. Pschorr);
- Koehler, E., Charlottenburg, Knesebeckstr. 32 } (durch W.
Lehmann, E., Berlin W., Margarethenstr. 4 } Traube und
Eyme, A., Berlin NW., Dorotheenstr. 34a } O. Piloty).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

205. Jahrbuch der Naturwissenschaften 1898—99. 14. Jahrgang.
Hrsgbn. v. Max Wildermann. Freiburg i/B. 1899.
968. Bedwood, Jlyd, J. Die Mineralöle und ihre Nebenproducte. Aus
dem Englischen übersetzt von Leopold Singer. Leipzig 1898.
969. Thoms, Hermann, Einführung in die Nahrungsmittelchemie. Mit
einem Anhang: Botanisch-mikroskopischer Theil bearb. v. Ernst Gilg.
Leipzig 1899.
703. Beilstein, F., Handbuch der organischen Chemie. III. Aufl.
Lfg. 100—102.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

208. H. Ley und H. Kissel: Beiträge zur Chemie des Quecksilbers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Blugegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffer.)

Das Quecksilber bietet hinsichtlich seiner Fähigkeit, salzartige Verbindungen einzugehen, sowie in den Eigenschaften seiner Salze selbst anderen Metallen gegenüber sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, von denen hier nur an drei erinnert werden soll:

1. die Tendenz der Quecksilbersalze zu anormalen Reactionen, von denen manche besonders die analytische Chemie interessieren;

2. die Neigung des Quecksilbers, mit grösster Leichtigkeit Quecksilber-Kohlenstoff- oder Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen zu bilden, in denen die Metallnatur des Quecksilbers vollständig verschwunden ist, und welche im Gegensatz zu anderen metallorganischen Verbindungen durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind. Letztere Verbindungen sind in neuerer Zeit besonders durch die Untersuchungen von Pisci¹⁾ bekannt geworden, ferner von Hofmann²⁾ u. A. untersucht; ihre Existenz lässt sich plausibel machen durch die geringe Neigung des Quecksilbers, in den Ionenzustand überzugehen.

3. ist für Quecksilbersalze die bei keinem anderen Metall wenigstens in dem Maasse beobachtete Abhängigkeit der Ionenbildung von der Natur des Anions interessant. Durch die Untersuchung weniger anorganischer Sauerstoffsalze des Quecksilbers ist die Erkenntniss gewonnen, dass nur das an Sauerstoff gebundene Quecksilberatom Neigung zur Dissociation zeigt, während Nichtsauerstoffsäuren keine oder äusserst schlecht, elektrolytisch leitende Salze liefern.

Wir haben nun in der Absicht, die Natur der besonders in der letzten Zeit viel untersuchten Quecksilberverbindungen näher zu studiren, die molekulare Leitfähigkeit einer Anzahl von Salzen des zweiwerthigen Quecksilbers untersucht. Wir richteten unsere Aufmerksamkeit bei den Sauerstoffsalzen besonders auf diejenigen organischer Säuren, da eine grosse Anzahl derselben in Wasser ohne sichtbare äussere Zersetzung löslich ist, während Mercuri-Nitrat und -Sulfat durch viel Wasser bekanntlich unter Bildung basischer Salze zersetzt werden und nur bei einem Ueberschuss der betreffenden Säure untersucht werden können.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 206; 17, 276.

²⁾ Diese Berichte 31, 1904, 2212.

Als Methode zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit bedienten wir uns derjenigen von Kohlrausch mit der nach Ostwald üblichen Modificirung. Wir geben in diesem vorläufigen Bericht eine Uebersicht über die erhaltenen Werthe der molekularen Leitfähigkeit bei nur wenigen Verdünnungen, meistens $v = 32$ und 64 , obwohl wir auch bei grösseren Verdünnungen Messungen anstellten.

I. Quecksilbersalze von Nichtsauerstoffsäuren.

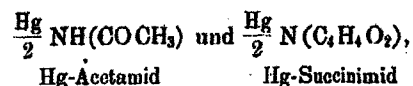
1. In der folgenden Tabelle sind die μ -Werthe für die Hg-Halogene sowie für das Cyanid verzeichnet¹⁾.

v	HgCl ₂	HgBr ₂	Hg(CN) ₂
32	2.18	—	0.18
64	3.32	—	—
128	5.10	1.3	—

Auffällig ist der Sprung vom Chlorid zum Cyanid, welches letzteres die Leitfähigkeit des Wassers, die bei diesen Versuchen ca. $1.3 \cdot 10^{-10}$ betrug, nur unbedeutend erhöht. Im Einklang damit steht das Ausbleiben der Ionenreactionen bei Hg(CN)₂, während HgCl₂, welches ausserdem noch schwach hydrolytisch gespalten ist²⁾, mit KOH und KJ die charakteristischen Ionenreactionen giebt.

2. Quecksilberamide.

Obwohl dieselben nicht zu den eigentlichen Quecksilbersalzen gehören, untersuchten wir im Anschluss an das Cyanid zwei der äusserst charakteristischen Quecksilberverbindungen von Säureamiden, nämlich:



als Repräsentanten von secundären und tertiären Quecksilbersäureamiden.

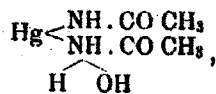
a) Quecksilberacetamid zeigt trotz seiner äusserst geringen molekularen Leitfähigkeit, die wir bei $T = 25$ und $v = 32$ zu $\mu = 0.33$ fanden, deutlich alkalische Reaction und lässt sich, wie folgender Versuch zeigt, mit HCl unter Anwendung von Methylorange als Indicator scharf titriren: 10 ccm $1/32$ -Quecksilberacetamidlösung (äquivalent) verbrauchten: 10.0, 10.05 ccm $1/32$ -HCl.

Mit NaOH giebt der Körper die charakteristische Ionenreaction nicht; mit KJ versetzt, scheidet die wässrige Lösung erst allmählich

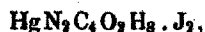
¹⁾ Die Leitfähigkeit des Wassers ca. $1.3 \cdot 10^{-10}$ ist nicht abgezogen.

²⁾ Vergl. H. Ley, diese Berichte 80, 2192.

HgJ₂ aus. Wird dem zu Folge die Constitution des Quecksilberacetamids durch die Formel: $\text{Hg} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \text{CH}_3 \end{matrix}$ ausgedrückt, so ist entsprechend der basischen Natur des Körpers in der wässrigen Lösung die Existenz einer äusserst schwachen Base, z. B.:



wahrscheinlich, welche wie NH₄.OH mit grösster Leichtigkeit in ihr Anhydrid überzugehen bestrebt ist. Die Verbindung charakterisirt sich als Base weiter durch die Existenz eines Dijodids:

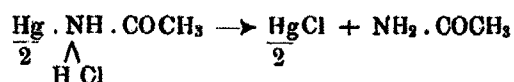


welches zuerst von Tafel¹⁾ dargestellt wurde und höchst wahrscheinlich die beiden Jodatome am Stickstoff gebunden enthält.

Die in wässriger Lösung anzunehmende, äusserst schwache Base scheint gegen OH-Ionen beständig, H-Ionen gegenüber jedoch äusserst empfindlich zu sein. Es wurde dies durch die Messung der Leitfähigkeit eines äquivalenten Gemisches von Salzsäure und Quecksilberacetamid ermittelt. War in der wässrigen Lösung das Chlorhydrat

einer Base — etwa: $\frac{\text{Hg} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \text{CH}_3}{2} \begin{matrix} \wedge \\ \text{H} \text{Cl} \end{matrix}$ — vorhanden, so musste die

Leitfähigkeit eine den Ammoniumchlorhydraten entsprechende Grösse aufweisen, andererseits musste bei einer Zersetzung im Sinne der Gleichung:



die Leitfähigkeit des Gemisches bei der geringen Leitfähigkeit des Acetamids auf den Werth des Quecksilberchlorids sinken. Der Versuch entschied, dass die Zersetzung fast vollständig im Sinne der obigen Gleichung verlaufen war (T = 25°):

Wir fanden	für $\frac{\text{Hg} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \text{CH}_3}{2}$	bei $v = 32$, $\mu = 0.33$	
	für HCl	bei $v = 16$, $\mu = 363.0$	

Das Gemisch beider ergab für $v = 64$, $\mu = 5.20$
während früher für HgCl₂ bei $v = 64$, $\mu = 3.32$
gefunden wurde.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1553.

b) Quecksilbersuccinimid zeigt im Wesentlichen dasselbe Bild. Bei einer noch etwas geringeren Leitfähigkeit, als diejenige des Hg-Acetamides — wir fanden bei $v = 32$, $\mu = 0.10$ ($T = 25^\circ$) — reagiert die wässrige Lösung deutlich alkalisch, lässt sich aber im Gegensatz zum Quecksilberacetamid mit Säuren nicht titrieren, denn der Umschlag des Indicators (Methylorange) tritt unscharf und weit vor Verbrauch der berechneten Menge Säure ein. Das Gemisch von Hg-Succinimid und Salzsäure ergab folgendes Resultat: $T = 25^\circ$.

für $\text{Hg} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$	$v = 32$,	$\mu = 0.104$,
$\frac{2}{2}$		
» HCl	$v = 16$,	$\mu = 363.0$,
das Gemisch beider	$v = 64$,	$\mu = 35.7$.

In diesem Falle ist also das beständigere Hg-Succinimid nicht vollständig in HgCl_2 und Imid zerlegt worden.

c) Quecksilberglykocoll zeigt ein dem Hg-Acetamid ganz analoges Verhalten. Wir fanden bei $T = 25^\circ$: $\mu_{32} = 0.38$. Die wässrige Lösung reagiert deutlich alkalisch und lässt sich mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange, wenn auch nicht ganz so scharf wie Hg-Acetamid, titrieren. Mit NaOH tritt die Ionenreaction des Hg nicht ein, wohl aber wird die Lösung durch KJ unter Bildung von HgJ_2 zersetzt.

Dieses Verhalten weist auf eine Hg-N-Bindung hin, sodass dem Hg-Glykocoll folgende Constitutionsformel mit grosser Wahrchein-



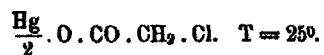
Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass die Bindung zwischen Quecksilber und Stickstoff eine nicht sehr beständige und verhältnissmässig leicht, beispielsweise durch KJ , lösbar ist. Mit Rücksicht hierauf dürfen wir in dem ungleich beständigeren Quecksilbercyanid, das selbst beim Kochen mit KJ keine Zersetzung erleidet, eine verschiedene, d. h. Hg-C-Bindung vermuthen; wie weit dies berechtigt ist, soll noch durch andere Versuche erwiesen werden.

II. Quecksilbersalze von Sauerstoffsäuren.

Von den Salzen dieser Gattung erwähnen wir hier das Acetat, Propionat, Glykolat und Chloracetat, sowie als einziges anorganisches Salz, das Perchlorat. Es seien zunächst wieder die molekularen Leitfähigkeiten der ersteren Salze bei den Verdünnungen 32 und 64 tabellarisch zusammengestellt (siehe die Reihen 1, 2, 3 u. 4).

	1	1a	2	2a	3	3a	4	4a
ν	$(C_2H_5 \cdot CO_2)_2Hg$	$C_2H_5 \cdot CO_2H$	$(CH_3 \cdot CO_2)_2Hg$	$CH_3 \cdot CO_2H$	$(OH \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2Hg$	$OH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	$(Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2)_2Hg$	$Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
	μ		μ		μ		μ	
32	5.22	7.4	5.4	8.7	11.2	24.8	28.4	72.4
64	7.6	10.4	8.1	12.1	17.3	34.4	44.1	96.8

Die bemerkenswerthe Thatsache ist, dass die Leitfähigkeit bei beiden Verdünnungen in der Reihe: Propionat, Acetat, Glykolat, Chloracetat beträchtlich ansteigt, und dass sich die Leitfähigkeit der Quecksilbersalze in dieselbe Reihenfolge einordnet, wie diejenige der zugehörigen Säuren (unter 1a, 2a, 3a, 4a verzeichnet). Ferner zeigt sich bei jedem Salze nach weiterer Verdünnung eine beträchtliche Zunahme der molekularen Leitfähigkeit, wie dies beim Chloracetat gezeigt werden soll:



ν	μ
64	44.1
128	68.1
256	105.6
512	164.6.

Offenbar erklären sich diese abnormen Werthe der molekularen Leitfähigkeit durch hydrolytische Dissociation, hervorgerufen durch die schwache Basicität des $Hg(OH)_2$.

Nach den Untersuchungen von Arrhenius¹⁾ besteht bezüglich des Phänomens der Hydrolyse ein fundamentaler Unterschied zwischen Salzen, welche einerseits aus einer schwachen Base oder schwachen Säure, andererseits aus einer schwachen Base und schwachen Säure gebildet sind, also entweder in einen oder zwei schwache Bestandtheile zerfallen können. Dieser Unterschied prägt sich, wie Arrhenius schon an dem Beispiel des Anilinacetats²⁾ zeigte, und wie von dem Einen von uns an einer grösseren Anzahl von Schwermetallsalzen mit schwacher Basis und Säure nachgewiesen wird, sehr charakteristisch in den Werthen der elektrischen Leitfähigkeit aus: Während

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 1.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 5.

die äquivalente Leitfähigkeit der Metallsalze der ersten Klasse, d. h. starken Säuren, wie der Chlorhydrate, bei der Verdünnung 32 fast übereinstimmend mit einem in der Nähe von 100 (10^{-7}) liegenden Werthe beginnen und je nach der Werthigkeit und Stärke der Metallbase mehr oder weniger stark ansteigen, beginnen manche aus schwachen Metallbasen, beispielsweise $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ etc., und schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, gebildete Salze, welche wir Salze zweiter Klasse nennen wollen, mit einem weit unterhalb 100 liegenden Werthe, und es nimmt die Leitfähigkeit einen ähnlichen Verlauf, wie wir denselben bei den Quecksilbersalzen nachweisen konnten.

Quecksilberperchlorat, für welches wir die folgenden Werthe fanden:

v	μ (molekular)
32	212.1
64	238.5
128	273.6
512	382.5
1024	465.3

zeigt ganz das Verhalten eines hydrolytisch gespaltenen Salzes der ersten Klasse, die äquivalente Leitfähigkeit λ_{32} beträgt ca. 119 und wächst bei der Verdünnung 512 bis zu ca. 233; die grosse Differenz $\delta = 114 = \lambda_{512} - \lambda_{32}$ deutet auf eine sehr beträchtliche hydrolytische Spaltung und damit auf die äusserst geringe Basicität des Quecksilberhydroxyds, sodass höchst wahrscheinlich diese Metallbase hinsichtlich ihrer Stärke hinter den organisch-aromatischen Basen vom Typus des Anilins zu stehen kommt.

Dass wirklich Hydrolyse vorliegt, haben wir erwiesen:

1. qualitativ dadurch, dass sich alle bisher unter II genannten Sauerstoffsalze des Quecksilbers mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titriren lassen, wobei das ausfallende HgO die Erkennung des Endpunktes der Titration nicht stört.
2. durch katalytische Reactionen der abgespaltenen H-Ionen, insbesondere durch Inversion von Rohrzucker bei Gegenwart dieser Salze.

Letztere Versuche werden im Detail später mitgetheilt werden.

III.

Offenbar kann man das vorhin geschilderte Verhalten der Quecksilbersalze benutzen, um die Stärke und Natur mancher Säuren, wenigstens ihrer Grössenordnung nach, zu bestimmen: Die Säuren werden in ihr Hg-Salz übergeführt; aus den Werthen der Leitfähigkeit dieser Salze wird dann diejenige der Säure geschätzt. Es wird dieses Verfahren da am Platze sein, wo die Säure durch Schwerlöslichkeit oder Zersetzlich-

keit sich einer directen Messung entzieht. Wir haben von diesen Gesichtspunkten aus folgende vier Quecksilbersalze näher untersucht:

1. Quecksilbernitrit,
2. das Quecksilbersalz des Methylnitramins,
3. Knallquecksilber,
4. das Quecksilbersalz des Nitroforms.

1. Quecksilbernitrit wurde in wässriger Lösung durch Behandeln einer Sublimatlösung mit der äquivalenten Menge reinen Silbernitrits bereitet. Die sauer reagirende Lösung gab die Reactionen der Mercurionen und erwies sich frei von Mercurosalz. Die salpetrige Säure liess sich wie in jedem anderen Nitrit mit Hülfe von KMnO_4 titriren. Die Leitfähigkeit fanden wir wie folgt¹⁾:

v	μ
32	6.2, 6.3
64	8.6
128	12.7

Aus den Werthen von μ , sowie aus ihrem Verlauf bei variablem v geht hervor, dass die salpetrige Säure von der Grössenordnung der Essigsäure sein muss, jedenfalls nicht zu den starken Säuren gerechnet werden darf. Dieser Schluss wird bestätigt durch das Verhalten der Alkalisalze der salpetrigen Säure, welche, gleich dem Natriumacetat, äusserst schwache, durch Indicatorreactionen, beispielsweise Lakmuslösung, nachweisbare Hydrolyse zeigen²⁾. Andererseits weisen aber die Reactionen der Lösung, sowie die Grössenordnung von μ darauf hin, dass keine Hg-N-Bindung vorliegen kann, die Formel $\text{Hg} \cdot \text{NO}_2$ also ausgeschlossen ist³⁾.

¹⁾ Bei einer neuerlichen Wiederholung dieses Versuches wurden etwas grössere Werthe erhalten.

²⁾ Andere Methoden, welche eine exactere Messung der Stärke der salpetrigen Säure gestatten, werden demnächst von H. Ley mitgetheilt werden.

³⁾ Der Ansicht von Kieseritzky, von dessen Arbeit »Elektrometrische Constitutionsbestimmungen« (Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 421) wir oben Kenntniss erhalten, können wir uns nicht anschliessen. Kieseritzky hält die salpetrige Säure für eine Iimidverbindung $\text{H} \cdot \text{NO}_2$, auf welchen Typus er auch die Salze bezieht. Die geringe, übrigens noch nicht genau gemessene Leitfähigkeit der salpetrigen Säure ist sicher kein Grund, die Formel $\text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{O}$ zu verwerfen. Es ist eine allgemeine Thatsache, dass Säuren von der Formel HSO_2 mit zunehmendem Sauerstoffgehalt immer stärker werden. Beispiele finden wir in der Reihe $\text{HO} \cdot \text{Cl}$, $\text{HO} \cdot \text{ClO}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{SO}$, $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$. Bei den Säuren des Stickstoffs: $\text{HO} \cdot \text{N} = (\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2)$, $\text{HO} \cdot \text{NO}$, $\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ steht die salpetrige Säure zwischen der sehr schwachen untersalpetrigen Säure und der sehr starken Salpetersäure.

2. Die Mercuriverbindung des Methylnitramins stellen wir dar, um zu untersuchen, ob das Methylnitramin dem HgO gegenüber als



reagirt, und demgemäss in der Quecksilberverbindung ein Analogon eines Quecksilbersäureamids, z. B. des Quecksilberacetamids, oder eines Quecksilbersauerstoffsalzes, z. B. des Nitrits, vorliegt. Die Untersuchung des Salzes entschied für letztere Auffassung.

Quecksilbermethylnitramin wird durch Digeriren einer wässrigen Methylnitraminlösung mit frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd erhalten und krystallisirt in harten, farblosen Nadeln der Zusammensetzung $\text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4$ entsprechend. Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes kann nur eine verdünnte Lösung ($v = 256$) dargestellt werden. Letztere reagirt deutlich sauer und giebt die KJ-Reaction. Die molekulare Leitfähigkeit $v = 256 : \mu = 2.3$ ist von derselben Grössenordnung wie diejenige des Methylnitramins, für welches Hr. Buchner im hiesigen Institut bei derselben Verdünnung: $\mu = 5.0$ fand.

Aus dem Verhalten des Quecksilbermethylnitramins als eines Quecksilber-Sauerstoffsalzes darf man rückwärts schliessen, dass auch, conform mit anderen Beobachtungen, im freien Methylnitramin eine Hydroxyverbindung vorliegt.

3. Knallquecksilber konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit ebenfalls nur in grosser Verdünnung untersucht werden. Nach Beckmann's Methode¹⁾ dargestelltes Knallquecksilber wurde durch wiederholtes Lösen in KCN und Ausfällen mit Schwefelsäure gereinigt, längere Zeit mit Wasser, zuerst mit gewöhnlichem destillirtem, später mit besonders gereinigtem Wasser digerirt, und die letzten Auszüge der Messung der Leitfähigkeit unterworfen, nachdem vorher durch eine Quecksilber-Bestimmung die Concentration der Lösung bestimmt war. Letztere erwies sich als sehr gering, v war durchschnittlich = 513. Die Leitfähigkeit des reinen Wassers, welche ca. $1.3 \cdot 10^{-10}$ betrug, wurde durch das gelöste Knallquecksilber nur unbedeutend erhöht; im Durchschnitt fanden wir für $v = 513 : \mu = \text{ca. } 0.7 (10^{-7})^2$. Knallquecksilber verhält sich elektrolytisch demnach ähnlich wie $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Die Lösung des Knallquecksilbers reagirt neutral und giebt nicht die Reactionen des Mercuriions.

Nach dem Vorgange von Nef ist man gewöhnt, in der Knallsäure das Oxim des Kohlenoxyds $\text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ zu sehen und dem Knallquecksilber die Formel $\text{C} : \text{N} \cdot \text{O} \text{hg} \left(\text{hg} = \frac{\text{Hg}}{2} \right)$ zuzuschreiben. Unsere

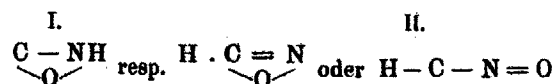
¹⁾ Diese Berichte 19, 993.

²⁾ die Leitfähigkeit des Wassers, ca. $1.3 \cdot 10^{-10}$, ist in Abzug gebracht.

Beobachtungen, nach welchen das Knallquecksilber wie HgC_2N_2 geradezu ein Nichtelektrolyt ist, berechtigen zu der Annahme, dass in der Knallsäure eine äusserst schwache Säure vorliegt; hiernach ist es aber weiter unwahrscheinlich, dass das Knallquecksilber eine Hg. O-Bindung enthalten soll, vielmehr ähnelt das $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in seinem Verhalten voll und ganz einer Verbindung mit Hg. N- oder Hg. C-Bindung, speciell dem HgC_2N_2 . Diese Annahme wird noch durch eine weitere, beiden Verbindungen, $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$ sowie HgC_2N_2 , gemeinsame Reaction gestützt. Bekanntlich gelingt die glatte Darstellung des Natriumsalzes der Knallsäure aus Knallquecksilber nur durch Vermittelung von Natriumamalgam, eine Reaction, welche nach unseren Versuchen in der Ueberführung von HgC_2N_2 in NaCN ihr vollständiges Analogon hat.

2 g HgC_2N_2 wurden in wässriger Lösung allmählich und unter Schütteln mit 4-procentigem Natriumamalgam in kleinem Ueberschuss versetzt; der Verbrauch des Amalgams vollzieht sich fast ohne Wasserstoffentwicklung, und nach kurzer Zeit ist in der wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff kein Quecksilber mehr nachweisbar. Die Reaction ist also vollständig im Sinne der Gleichung: $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Na}_2\text{Hg}_x = 2\text{NaCN} + \text{Hg}_{x+1}$ verlaufen. Allgemein scheint ein nicht dissociirtes Quecksilbersalz einer Verbindung von säureähnlichem Charakter, welches eine Hg-C- oder Hg-N-Bindung enthält, durch Natrium-Amalgam glatt in das dissociirte Natrium-Salz dieser Säure überführbar zu sein¹⁾.

Wir sind deshalb zu der Annahme geneigt, dass die Knallsäure, C:N.OH , analog anderen Oximen tautomer im Sinne der Formeln:



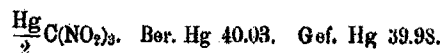
reagiren kann und das Quecksilbersalz von diesen Formeln abzuleiten ist; wie weit dies berechtigt ist, sollen andere Versuche mit Knallquecksilber lehren.

4. Ein in vielen Beziehungen von gewöhnlichen Salzen abweichendes und daher interessantes Verhalten erkannten wir beim

Quecksilbernitroform, das durch Schütteln einer ätherischen Nitroformlösung mit feuchtem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd leicht

¹⁾ Dabei soll natürlich nicht angenommen werden, dass nach der Reaction das Natrium an die Stelle des Quecksilbers getreten ist, vielmehr ist beim HgC_2N_2 eine Wanderung des Natriums zum Stickstoff, beim $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$ eine solche zum Sauerstoff wahrscheinlich.

erhältlich ist. Die Analyse ergab für das Salz die folgende Zusammensetzung:



a) Das Salz krystallisiert aus der ätherischen Lösung in völlig farblosen, anscheinend prismatischen Krystallen, welche eine für Salze auffallend grosse Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzen und hierin sicher alle bislang bekannten Quecksilbersalze übertreffen: in wenigen Tropfen Aether lösen sich grosse Mengen des Salzes farblos auf, schon beim Anhauchen mit Aether verflüssigt sich der Körper.

b) In Lösungen ist das Salz je nach der Natur des Mittels entweder farblos oder mehr oder minder intensiv gelb gefärbt, und zwar löst sich der Körper

	farblos	schwach gelb	stark gelb
in	Aether	Alkohol	Wasser
	Benzol	Aceton	Pyridin
	Chloroform	Acetaldoxim	Benzonitril
	Esaigester		

Medien von geringer dissociirender Kraft, wie Aether, Benzol u. s. w., lösen farblos, das stark dissociirende Wasser intensiv gelb. Pyridin, welches höchst wahrscheinlich eine nur geringe ionisirende Wirkung ausüben kann, bildet mit dem Quecksilbernitroform eine intensiv gelb gefärbte Doppelverbindung.

Eingehender wurde die wässrige Lösung untersucht. Die intensiv gelbe Lösung reagirt stark sauer, giebt die Ionenreactionen des Quecksilbers und lässt sich mit Natronlauge glatt titiren. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte, dass das Salz weitgehend elektrolytisch und hydrolytisch gespalten ist, das negative Ion also sehr stark sein muss.

$\frac{\text{Hg}}{2}\text{C}(\text{NO}_2)_3$	T = 25°
v	"
32	72.4
64	100.1
128	141.6
256	188.6
512	287.0

Das Quecksilbersalz zeigt demnach ein vollständig analoges Verhalten wie die Wasserstoffverbindung, das Nitroform, welches kürzlich eingehend von Hantzsch und Rinckenberger¹⁾ untersucht ist.

¹⁾ Diese Berichte 32. 628.

Nach ihnen kommt dem farblosen Nitroform im festen Zustande und in nicht dissociirenden Lösungsmitteln, in welchen es ebenfalls farblos löslich ist, die Constitution eines echten Nitrokörpers, $H \cdot C(NO_2)_2$, zu; bei der Lösung in Wasser stellt sich unter Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Sauerstoff der Isonitroformtypus $(NO_2)_2C:NO \cdot OH$ her. Auf letzteren sind nach Hantzsch auch die Alkalisalze des Nitroforms zu beziehen, welche im festen wie gelösten Zustande intensiv gelb gefärbt sind.

Jene Parallele in dem Verhalten des freien Nitroforms und seiner Quecksilberverbindung wird durch folgende Zusammenstellung ersichtlich:

	Nitroform	Isonitroformalkalisalz	Hg-Salz
fest	farblos	gelb	farblos
ätherische Lösung	farblos	nicht herstellbar	farblos
wässrige Lösung	gelb	gelb	gelb

Diese völlige Analogie des Hg-Salzes mit seiner Wasserstoffverbindung zwingt uns, bei beiden die gleiche Constitution in verschiedenen Medien anzunehmen: Im festen Salz, sowie in Lösungen nicht dissociirender Medien ist das Salz als wirkliches Quecksilbernitroform vor-

handen, entsprechend der Formel: $\frac{Hg}{2} \cdot C(NO_2)_2$ eine wahre metallorganische Verbindung. In der wässrigen Lösung stellt sich unter Verschiebung des Hg-Atoms eine Hg-O-Bindung her, wodurch die Verbindung den Charakter eines wahren Salzes erhält, d. h. disso-

ciationsfähig wird: $\frac{Hg}{2} O \cdot NO : C(NO_2)_2 \cdot \frac{Hg}{2} + O \cdot NO : \bar{C}(NO_2)_2$.

Dass das verschiedene Verhalten nicht etwa auf einer verschiedenen Molekulargröße in dissociirenden und nicht dissociirenden Lösungsmitteln beruht, haben wir durch eine Molekulargewichtsbestimmung des Salzes in ätherischer Lösung erwiesen, nach welcher dem Körper in dieser Lösung das einfache Molekulargewicht zukommt:

g Subst. in 14.33 g Lösungsmittel	d	M gef.	M ber.
0.4975	0.133	548	500.6
1.2808	0.378	496	

Entsprechend dem von Hantzsch¹⁾ eingeführten Begriff »Pseudosäure« könnte man beide Zustände des Quecksilbernitroforms als den des wahren Salzes (in wässriger Lösung) und den des Pseudosalzes (in nicht dissociirenden Medien) unterscheiden.

Nach Allem lassen sich demnach von den wichtigsten Bindungsformen des Quecksilbers in den Salzen desselben die Hg-O-Bindungen von Hg-C- und Hg-N-Bindungen scharf unterscheiden, und es ist das

¹⁾ Diese Berichte 32, 580.

Studium der Hg-Verbindungen als diagnostisches Mittel zur Erforschung der Natur der Wasserstoffverbindungen häufig von Interesse. — Wir werden nach denselben Gesichtspunkten und Methoden noch andere Hg-Verbindungen untersuchen und die Resultate im Zusammenhang später an anderer Stelle mittheilen.

209. W. Autenrieth und K. Wolff: Zur Kenntniss des Trimethylenmercaptans und der Trimethylen-disulfone.

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Von den zweiwerthigen Mercaptanen ist bisher nur das Aethylenmercaptan wiederholt dargestellt und von Victor Meyer¹⁾, sowie von H. Fasbender²⁾ eingehender untersucht worden. Das Methylmercaptan, $\text{CH}_3(\text{SH}_2)$, scheint ebenso wenig wie das Methylglykol im freien Zustande zu existiren, wohl aber sind Aether desselben, wie $\text{CH}_3(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ erhalten worden. — Seit einiger Zeit mit einer Untersuchung über cyclische schwefelhaltige Verbindungen beschäftigt, schien uns das Trimethylenmercaptan die geeignete Substanz zu sein, welche durch entsprechende Condensationen zu den gewünschten Körpern führen musste. Wir haben dieses Mercaptan in der letzten Zeit wiederholt in grösserer Menge in Händen gehabt, dasselbe näher untersucht, und einige neue Abkömmlinge von demselben dargestellt, über die wir im Folgenden kurz berichten wollen. — Hagelberg³⁾ hat das Trimethylenmercaptan zuerst dargestellt und gelegentlich seiner Untersuchungen über Rhodanverbindungen kurz erwähnt; es wurde von ihm bei der Redaction des Trimethylenrhodanids, $\text{NC} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$, mit Zink und Salzsäure erhalten. Von diesem Verfahren der Darstellung des Trimethylenmercaptans haben wir abgesehen, weil dem Ausgangsmaterial höchst unangenehme physiologische Wirkungen zukommen. Nach Hagelberg (l. c.) soll nämlich das Trimethylenrhodanid zum Niesen reizen, auf der Haut heftiges Brennen und selbst Entzündungen hervorrufen. Aus diesem Grunde wurde von uns der übliche Weg zur Gewinnung der Mercaptane eingeschlagen und Trimethylenbromid mit alkoholischem Kaliumsulphhydrat in Reaction gebracht. Bei dem ersten Versuch wurde nach dem von Fasbender⁴⁾ für die Darstellung des Aethylenmercaptans gegebenen Verfahren gearbeitet, das Destillat mit frisch gefälltem Bleihydroxyd

¹⁾ Diese Berichte 19, 3264.

²⁾ Diese Berichte 53, 1033.

³⁾ Diese Berichte 20, 461.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 261.

vollständig ausgefällt, das gebildete und ausgewaschene Bleimercaptid mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Mercaptan schliesslich im Wasserdampfstrom wieder abdestillirt. Nach dieser umständlichen und zeitraubenden Methode wurde zwar ein reines Product erhalten, aber in sehr schlechter Ausbeute. Bei einer Substanz, die einen solch' widerlichen Geruch zeigt, wie das Trimethylenmercaptan, schien es angezeigt zu sein, ein Verfahren ausfindig zu machen, welches möglichst rasch zum Ziele führt. Nach verschiedenen orientirenden Versuchen wurde in der folgenden Weise gearbeitet, wobei das Trimethylenmercaptan zu etwa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten wurde. Man löst 90 g fein gepulvertes Aetzkali unter Erwärmen in 300 ccm Alkohol auf, filtrirt die kleine Menge von Kaliumcarbonat, welche sich hierbei stets ausscheidet, ab und sättigt das Filtrat, Anfangs unter Eiskühlung, gut mit Schwefelwasserstoff. Diese Lösung bringt man in einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht und fügt dann in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschütteln 100 g Trimethylenbromid hinzu. Hierbei tritt eine ziemlich heftige Reaction ein, der Alkohol kommt zum Sieden und gleichzeitig wird reichlich Bromkalium ausgeschieden. Ist alles Trimethylenbromid eingetragen, so erhitzt man den Kolben noch kurze Zeit auf dem Wasserbad, um die Reaction zu Ende zu führen, und gieset den Inhalt in viel Wasser; nach einigem Stehen scheidet sich die grösste Menge des entstandenen Trimethylenmercaptans am Boden des Gefässes als ein farbloses Oel ab, welches im Scheidetrichter getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen wird; die zwischen 167° und 172° übergende Fraction besteht fast nur aus Trimethylenmercaptan. Für die meisten Versuche, besonders für die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Condensationen, ist dieses Präparat rein genug. Will man ein ganz reines Product darstellen, so destillirt man nochmals und sammelt den zwischen 169° und 171° übergenden Antheil für sich auf. In der erst erhaltenen, wässrigen, milchig aussehenden Flüssigkeit sind immer noch einige Gramm Mercaptan gelöst bzw. suspendirt, welche man zweckmässig mit Aether ausschüttelt. Das reine Trimethylenmercaptan stellt ein farbloses, wasserhelles, widerlich riechendes Oel dar, welches das Licht stark bricht, bei 169—170° unzersetzt destillirt und auch mit Wasserdämpfen leicht übergeht; in Wasser gegossen, sinkt es unter, ohne sich darin erheblich zu lösen; mit Alkohol, Aether, Chloroform, sowie Benzol lässt sich das Trimethylenmercaptan in jedem Verhältnisse mischen. Von wässriger Kali- oder Natron-Lauge wird es leicht zu den entsprechenden Mercaptiden gelöst. Von seinen Salzen ist besonders das Bleimercaptid, $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{S} \\ \text{CH}_2\text{S} \end{smallmatrix}\rangle\text{Pb}$, bemerkenswerth. Zur Darstellung desselben versetzt man die alko-

holische Lösung des Trimethylenmercaptans mit einer gleichfalls alkoholischen Bleiacetalösung im Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht successive mit Wasser, Alkohol, sowie Aether aus und trocknet im Exsiccator.

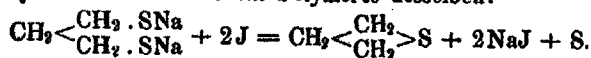
0.2157 g Sbst.: 0.2467 g SO_2 Pb.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2$ Pb. Ber. Pb 66.18. Gef. Pb 65.56.

Das Bleisalz des Trimethylenmercaptans bildet ein citronengelbes, amorphes Pulver, das in Wasser und Alkohol vollkommen unlöslich ist.

Trimethylen-disulfid, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{matrix}$.

Wie alle Mercaptane lässt sich auch das Trimethylenmercaptan durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel, wie Jod, Brom, Wasserstoffsuperoxyd, Ferricyankalium, Eisenchlorid etc., zu einem Disulfid oxydiren. Bei den ersten Versuchen haben wir die Lösung des Mercaptans in wässriger Natronlauge mit Jod oxydirt; die stark verdünnte alkalische Lösung desselben wird so lange mit Jodkaliumlösung versetzt, als noch Entfärbung eintritt, wobei ein reichlicher, flockiger, weisser Niederschlag gefällt wird, der nur zum geringen Theil aus dem Disulfid besteht; derselbe wird nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gut ausgewaschen, getrocknet, dann mit Benzol ausgekocht; nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Niederschlags geht dabei in Lösung. Beim Eindunsten der Benzollösung scheidet sich ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver aus, welches erst bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol reines Disulfid liefert; dasselbe wird in Folge dessen bei dieser Reaction immer nur in geringer Menge erhalten. Ohne Zweifel findet nicht nur einfache Oxydation des Mercaptans zu Disulfid statt, sondern es verlaufen auch noch nebenbei andere Prozesse; vielleicht entsteht das Trimethylenmonosulfid oder ein Polymeres desselben:



Der weisse, amorphe Rückstand, der beim Anskochen des Reactionsproductes mit Benzol bleibt und stark schwefelhaltig ist, scheint aus einem derartigen Polysulfid zu bestehen.

Weit besser ist die Ausbeute an Disulfid, wenn man das Trimethylenmercaptan (1 Mol.-Gew.) in Chloroformlösung mit Brom (2 Atom.-Gew.), das ebenfalls in Chloroform gelöst ist, in Reaction treten lässt. Bringt man die beiden Chloroformlösungen zusammen, so findet sofort Entfärbung des Broms statt und gleichzeitig entweicht Bromwasserstoff in Strömen. Allmählich scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches nach dem obigen Verfahren das reine Disulfid liefert.

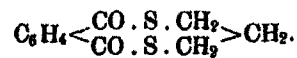
$\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2$. Ber. C 33.96, H 5.66, S 60.38.

Gef. » 33.12, » 5.82, » 59.56.

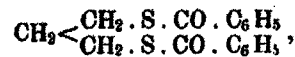
Das erhaltene Trimethylenedisulfid ist ohne Zweifel identisch mit der von Hagelberg (l. c.) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Trimethylenrhodanid erhaltenen Substanz; es stellt ein schneeweisses, mikrokristallinisches Pulver dar, das unscharf bei 75° schmilzt und in Wasser, Alkohol, sowie Aether ganz unlöslich ist; von heissem Chloroform und Benzol wird es reichlich gelöst. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Zinnfolie, also mit Wasserstoff in statu nascendi, erfolgt Reduction zum Trimethylenmercaptan; ein mit Bleiacetatlösung befeuchteter Papierstreifen, welcher über das Entwicklungsgefäss gehalten wird, färbt sich durch das entstandene Mercaptan intensiv gelb.

Sehr wahrscheinlich kommt dem Disulfid die doppelte Molekulargrösse zu, sodass es als ein Ditrिमethylene-tetrasulfid, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH}_2$, aufgefasst werden muss. Die Löslichkeit der Substanz in Naphtalin ist aber eine so geringe, dass aus der Bestimmung des Erstarrungspunktes der Naphtalinlösung die Molekulargrösse nicht bestimmt werden konnte.

Phtalsäuredithiotrimethylenester,



Ester des Trimethylenmercaptans lassen sich mit Hilfe von Säureanhydriden oder Säurechloriden leicht darstellen; auch die bekannte Schotten-Baumann'sche Methode der Benzoylirung, welche bei Mercaptanen unseres Wissens noch nicht erprobt wurde, lässt sich auf das Trimethylenmercaptan übertragen. Schüttelt man die Lösung des Trimethylenmercaptans in überschüssiger 10-procentiger Natronlauge mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid, so scheidet sich der Dibenzoesäuredithiotrimethylenester,



als ein farbloses Oel aus. Diese nicht krystallisirende Substanz wurde nicht weiter untersucht. — Grösseres Interesse bot der cyclische, schön krystallisirende Ester, welcher mit Phtalsäureanhydrid erhalten wurde. Aequivalente Mengen von fein zerriebenem Phtalsäureanhydrid und Trimethylenmercaptan werden in einem Kölbchen gelinde so lange erbitzt, bis alles Anhydrid in Lösung gegangen ist, dann wird wenig Chlorzink zugefügt und wieder erwärmt; unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und starkem Aufschäumen tritt hierbei Condensation ein. Das erhaltene Reactionsproduct wird zuerst mit Wasser ausgekocht, dann mit wenig ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschen, damit etwa noch anhaftendes basisches Zinksalz vollständig in Lösung geht,

und schliesslich aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man den Ester in glänzenden Prismen, die bei 150—151° schmelzen.

0.123 g Sbst.: 0.2482 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

0.1 g Sbst.: 0.194 g SO₂Ba.

C₁₁H₁₀S₂O₂. Ber. C 55.46, H 4.20, S 26.89.

Gef. » 55.03, » 4.40, » 26.64.

Der Phtalsäuredithiotrimethylenester ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird derselbe leicht verseift.

Trimethylenedisulfone, CH₂< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \end{matrix}$

Das Trimethylenmercaptan lässt sich in der üblichen Weise leicht alkyliren, indem Thioäther entstehen, welche sich mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (10-proc.) zu Disulfonen von der allgemeinen Formel CH₂< $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \end{matrix}$ oxydiren lassen. Die Alkylierung des Trimethylenmercaptans vollzieht sich schon in der Kälte. Man löst die entsprechende Menge Natrium (2 Atom-Gew.) in absolutem Alkohol auf, fügt das Trimethylenmercaptan (1 Mol.-Gew.) hinzu, dann in kleinen Portionen das betreffende Halogenalkyl. Sofort tritt Reaction ein, indem unter Erwärmung Halogennatrium reichlich ausgeschieden wird. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man noch einige Minuten auf dem Wasserbad und giesst dann den Inhalt des Kolbens in viel Wasser, wobei der gebildete Thioäther meist als ein Oel ausgefällt wird, welches man mit Aether ausschüttelt. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren auf dem Wasserbad den Thioäther, der zur Reindarstellung der Destillation im Vacuum unterworfen wird. Bei der Oxydation dieser Trimethylenedithioäther in der angegebenen Weise entstehen in recht befriedigender Menge die entsprechenden Trimethylenedisulfone; es sind dies schön krystallisirende Stoffe, welche gegen Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Salpetersäure, wie auch gegen Brom, durchaus beständig sind. Zur Darstellung dieser Disulfone kann das Oel, welches beim Abdestilliren des Aethers bleibt, direct verwendet werden; eine Reindarstellung des Thioäthers ist nicht nöthig.

Trimethylen dimethylsulfid, CH₂< $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$

wird nach den obigen Angaben mit Hilfe von Methyljodid als ein farbloses, sulfidartig riechendes Oel erhalten, welches bei der Oxy-

ation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung mit guter Ausbeute das



liefert. Man erhitzt nach beendeter Oxydation zum Sieden, filtrirt ab, kocht den Braunstein nochmals mit Wasser aus und engt die Filtrate auf ein kleines Volum ein. Beim Erkalten scheidet sich die grösste Menge des Di-sulfons aus, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser in feinen Nadelchen erhalten wird.

0.2264 g Sbst.: 0.2188 g CO₂, 0.1248 g H₂O.

C₅H₁₂S₂O₄. Ber. C 30.00, H 6.00.

Gef. » 29.97, » 6.12.

Trimethyldimethylsulfon schmilzt bei 155°, ist in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser sowie in Alkohol ziemlich leicht löslich. Es ist ferner in Aether und in Chloroform, wie alle im Folgenden beschriebenen Trimethyldisulfone, so gut wie unlöslich.



entsteht in quantitativer Menge bei der Oxydation des aus Trimethylenmercaptid und Aethyljodid leicht erhältlichen Trimethyldiäthylsulfids, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, eines farblosen Oeles, mit Permanganatlösung und verdünnter Schwefelsäure. Das Disulfon findet sich dann reichlich in dem abgesaugten Braunstein vor, aus dem es durch Auskochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol gewonnen wird. In der vom Braunstein abfiltrirten Flüssigkeit sind nur geringe Mengen des Disulfons gelöst.

C₇H₁₆S₂O₄. Ber. C 36.84, H 7.01.

Gef. » 36.38, » 7.32.

Das Trimethyldiäthylsulfon krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in stark glänzenden Blättchen, die bei 184° schmelzen und sich in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser jedoch ziemlich leicht lösen. Es ist ferner löslich in siedendem Alkohol; von Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Alkohol wird es nur in Spuren aufgenommen. In heisser Kali- oder Natron-Lauge löst sich das Disulfon auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder unverändert aus. Bemerkenswerth ist, dass dieses Disulfon, welches sonst in Blättchen krystallisirt, aus sehr verdünnten wässrigen Lösungen in feinen, seidenglänzenden Nadelchen erhalten wird.



Benzylchlorid reagirt äusserst leicht mit dem Natriumsalz des Trimethylenmercaptans, indem in berechneter Menge das Trimethylen-

dibenzylsulfid entsteht; dasselbe destillirt bei einem Druck von 8—9 mm zwischen 218—221° nahezu unzersetzt über und wird hierbei als ein farbloses, aromatisch riechendes Oel erhalten. Oxydirt in der angegebenen Weise, liefert es das



welches aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirt.

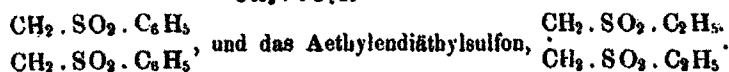
0.2804 g Sbst.: 0.4902 g CO₂, 0.1206 g H₂O.

C₁₇H₂₀S₂O₄. Ber. C 57.95, H 5.70.

Gef. » 58.02, » 5.81.

Dieses Disulfon schmilzt bei 189° und ist in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich; sonst verhält es sich gegen Lösungsmittel, wie die bereits beschriebenen Trimethyldisulfone.

Die Trimethyldisulfone vom Typus $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \end{matrix}$ beanspruchen ein gewisses Interesse und sind deshalb auch von uns dargestellt worden, weil an denselben die sog. »Stuffer'schen Verseifungsregel«¹⁾ der Sulfone auf ihre Richtigkeit geprüft werden konnte. Nach Stuffer sind alle diejenigen Disulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen Sulfongruppen sich befinden, durch fixes Alkali verseifbar. So verhalten sich die von R. Otto und Damköhler²⁾ dargestellten Aethyldisulfone von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R} \end{matrix}$ wie das Aethyldiphenylsulfon,



Die im Vorhergehenden beschriebenen Trimethyldisulfone, welche dieser Forderung für ihre Verseifbarkeit nicht entsprechen, mussten demnach gegen Alkali beständig sein. Der Versuch hat in der That dieser Voraussetzung und somit der Stuffer'schen Regel vollkommen entsprochen. Bei dem ersten Versuch wurde 1 g des Trimethyldimethylsulfons mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge 12 Stdn. lang unter Rückfluss erhitzt; nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurden zum Zurücktitriren der Lauge 99.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Oxalsäure verbraucht. Ferner konnte durch Eindampfen dieser Lösung und Krystallisirenlassen das Ausgangsmaterial fast vollständig wiedergewonnen werden. Bei einem weiteren Versuche wurde 1 g desselben Disulfons mit 50 ccm Normal-Kalilauge die gleiche Zeit unter Rückfluss erhitzt. Diesmal wurden von der Normalsäure beim Zurück-

¹⁾ Diese Berichte 26, 1125.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 30 (2), 171, 321.

titriren der Kalilauge 49.9 cem gebunden; ebenso konnte das Ausgangsmaterial wieder gewonnen werden. In der gleichen Weise verliefen die Versuche, welche mit dem Trimethyldibenzylsulfon ausgeführt wurden. In vollkommener Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel werden somit die Trimethyldisulfone, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{R} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{R} \end{matrix}$ durch Erhitzen mit Alkali nicht verseift.

Durch dieses Verhalten unterscheiden sie sich wesentlich von ihren niedrigeren Homologen, den Aethyldisulfonen vom Typus $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{R}$
 $\text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{R}$

Freiburg i. Br. April 1899.

210. W. Autenrieth und K. Wolff: Ueber cyclische Disulfide und Disulfone.

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des Univ.-Labor. zu Freiburg i. Br.]
 (Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marokwald.)

Während stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen in grosser Zahl und Mannigfaltigkeit bekannt geworden sind, ist die Zahl der Substanzen, welche ausser Kohlenstoff noch Schwefel im Ringe enthalten, eine verhältnissmässig geringe. Lange Zeit ist das von Victor Meyer entdeckte Thiophen fast der einzige Repräsentant von schwefelhaltigen heterocyclischen Verbindungen gewesen. Später hat E. Baumann¹⁾ mit seinen Schülern, besonders mit E. Fromm, gefunden, dass die aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff erhältlichen Trithioaldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe schwefelhaltige cyclische Verbindungen darstellen, welche je 3 Kohlenstoff- und 3 Schwefel-Atome im Ringsystem enthalten. Schon früher hatte Wislicenus²⁾ aus Aceton und Phosphortrisulfid ein geschwefeltes Aceton erhalten, welchem nach der Bestimmung der Dampfdichte die doppelte Molekulargrösse zukommt und das somit als Daplosulfacetone angesehen werden muss. — W. Autenrieth³⁾ hat aus dieser Substanz durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure das viergliedrige Disulfon, $\text{CH}_3 > \text{C} < \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{matrix} > \text{C} < \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, dargestellt und dasselbe als Tetramethyldimethyldisulfon bezeichnet.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2600; 23, 60, 69.

²⁾ Zeitschrift f. Chem. 1869, 324.

³⁾ Diese Berichte 20, 375.

Weiterhin hat H. Fasbender¹⁾ eine Reihe von fünfgliedrigen cyclischen Disulfiden kennen gelehrt und zwar durch Condensation von Aethylenmercaptan mit Aldehyden bezw. Ketonen, und aus diesen Condensationsproducten durch Oxydation die zugehörigen Disulfone erhalten. — Aber erst E. Baumann und G. Walter²⁾ ist es geglückt, die den Fasbender'schen Körpern zu Grunde liegenden

Stammsubstanzen, das Trimethylen-disulfid, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$, und das Trimethylen-disulfon, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$, zu isoliren.

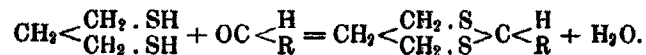
Es schien uns von Interesse zu sein, festzustellen, ob es gelingen würde, Stoffe mit sechs- und noch mehr-gliedrigen schwefelhaltigen Ringen darzustellen.

Eine heterocyclische sechs-gliedrige Verbindung mit einem Schwefelatom und fünf Kohlenstoffatomen im Ringe ist schon seit längerer Zeit bekannt, nämlich das



Nach den Untersuchungen von Krekeler³⁾ ist dasselbe eine sehr wenig beständige Verbindung, deren Ringsystem leicht gesprengt wird. Schon durch 0.2-procentige Permanganatlösung in der Kälte wird es unter reichlicher Bildung von Essigsäure und Oxalsäure oxydirt und ebenso durch verdünnte Salpetersäure völlig zerstört. Hierdurch unterscheidet sich die Penthiofphen-gruppe sehr wesentlich von derjenigen des Thiophens.

Eine Reihe von Versuchen, welche wir in der letzten Zeit ausgeführt haben, hat ergeben, dass das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Trimethylenmercaptan eine Substanz ist, mit welcher man leicht zu sechs-, sieben- und selbst acht-gliedrigen, schwefelhaltigen, cyclischen Verbindungen gelangen kann. Dieses Mercaptan condensirt sich mit Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren leicht, wenn man in das Gemisch des Trimethylenmercaptans und der betreffenden Carbonylverbindung einige Minuten trocknen Chlorwasserstoff einleitet. Mit einem Aldehyd tritt hierbei im Sinne der folgenden Gleichung Reaction ein:



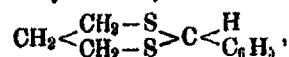
Die hierbei entstehenden Condensationsproducte, welche man als Trimethylenmercaptale und Trimethylenmercaptole der betreffenden

¹⁾ Diese Berichte 20, 461 und 21, 1473.

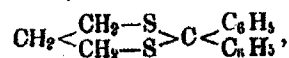
²⁾ Diese Berichte 26, 1129.

³⁾ Diese Berichte 19, 3270.

Aldehyde und Ketone bezeichnen kann, werden fast immer in befriedigender Ausbeute erhalten; sie sind meist farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeiten, die im luftverdünnten Raum unzersetzt destillieren. Das Trimethylenmercaptal des Benzaldehyds,

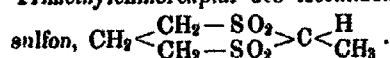


und das Trimethylenmercaptal des Benzophenons,

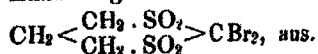


sind feste, prachtvoll krystallisierende, aromatisch riechende Stoffe.

Im Unterschied zu der so labilen Penthiophengruppe ist der ebenfalls sechsgliedrige Tetramethylenedisulfidring recht beständig. Man kann die mit Trimethylenmercaptan erhältlichen Tetramethylenedisulfidderivate (Mercaptale und Mercaptole) selbst mit sehr viel überschüssigem 5-procentigem Permanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmen, ohne dass der Sechsering gesprengt wird. Hierbei erhält man stets, manchmal mit fast quantitativer Ausbeute, die zugehörigen Disulfone, z. B. aus dem Trimethylenmercaptal des Acetaldehyds das Methyltetramethylen-



Diese Disulfone sind ohne Ausnahme vollkommen geruchlos, schön krystallisierende Stoffe, welche zu den beständigsten organischen Substanzen gehören dürften; Mineralsäuren wirken auf dieselben nicht ein; die meisten dieser Disulfone sind in warmer concentrirter Schwefelsäure löslich und werden aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die aus den Aldehyden erhältlichen Disulfone haben einen schwach sauren Charakter, welcher durch die beiden negativen Sulfurylgruppen bedingt ist. In Tetramethylenedisulfon sind die zwei Wasserstoffatome des zwischen den beiden Sulfurylgruppen gelegenen Methylens durch Brom und Alkyle ersetzbar. Wird die heisse Lösung des Tetramethylenedisulfons mit gesättigtem Bromwasser versetzt, so tritt sofort Entfärbung ein und beim Erkalten scheidet sich das Dibromid,

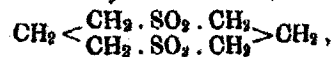


In den monosubstituirten Tetramethylenedisulfonen vom Typus

$$\text{CH}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array} \right\rangle$$

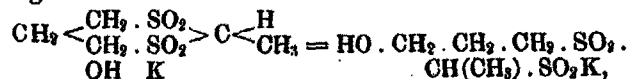
ist nur ein ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden, nämlich das der Gruppe $\begin{array}{l} \cdot \text{SO}_2 \\ \cdot \text{SO}_2 \end{array} \text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array} \right\rangle$. Diese Disulfone lassen sich aber nur schwer alkyliren; dabei hat sich ergeben, dass die Benzylirung leichter gelingt, als die Methylirung oder gar die Aethylirung.

Die disubstituirten Tetramethyldisulfone von der allgemeinen Formel $\text{CH}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \end{array} \right\rangle \text{C} \left\langle \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} (\text{R}_1) \end{array} \right\rangle$ sind vollkommen neutrale Stoffe, welche sich weder alkyliren lassen, noch mit Brom reagiren. Hieraus geht hervor, dass im Tetramethyldisulfon nur der Wasserstoff desjenigen Methylen durch Brom und Alkyl vertretbar ist, welches zwischen den beiden Sulfurylgruppen gelegen ist. Der acidificirende Einfluss der Sulfurylgruppen erstreckt sich somit nicht auf die 6 Wasserstoffatome der drei andern Methylengruppen. Auch ein siebengliedriges cyclisches Disulfon, nämlich das Pentamethyldisulfon, $\text{CH}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle$, und das achthgliedrige Hexamethyldisulfon,



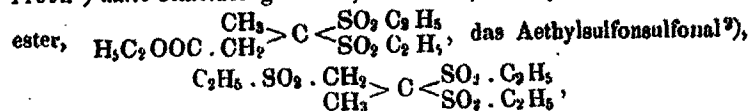
konnten von uns dargestellt werden; diese Disulfone haben keinen ersetzbaren Wasserstoff: Brom wirkt auf dieselben nicht ein, ebenso wenig lassen sie sich alkyliren.

Im Folgenden wurden einige der Tetramethyldisulfone auf ihre Verseifbarkeit durch Kalilauge untersucht. Nach dem ersten Satze der Stuffer'schen Regel (vgl. die vorher. Abhandlung) mussten diese Disulfone gegen die Alkalien beständig sein. Der Versuch mit dem Methyltetramethyldisulfon hat aber bestimmt ergeben, dass dasselbe theilweise verseift wird und 1 Mol. Aetzkali von 1 Mol. des Disulfons verbraucht wird. Sehr wahrscheinlich tritt hierbei Spaltung in dem folgenden Sinne ein:



also unter Bildung einer complicirt zusammengesetzten Oxysulfonsulfonsäure. Trotz verschiedener darauf gerichteter Versuche ist es uns nicht geglückt, aus dem Reactionsproducte eine einheitlich zusammengesetzte Substanz zu isoliren. Das erste Spaltungsproduct des Disulfons dürfte ein sehr labiler Körper sein, der sehr wahrscheinlich durch eine secundäre Reaction ein Gemenge von verschiedenen Verseifungsproducten liefern wird.

Die Thatsache, dass ein cyclisches Tetramethyldisulfon durch wässriges Alkali verseift wird, lässt sich nicht ohne Weiteres mit der Stuffer'schen Verseifungsregel in Einklang bringen. — W. Antenrieth¹⁾ hatte seinerzeit gefunden, dass der β -Diäthylsulfonbuttersäure-



¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 351.

²⁾ Diese Berichte 24, 1522.

das Chlorsulfonal¹⁾, $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 > \text{C} < \begin{matrix} \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, und eine Reihe anderer Körper, welche man als »substituirte Sulfonale« bezeichnen kann, durch wässrige Kalilauge leicht verseift werden, während doch die Stammsubstanz, das Sulfonal, selbst tagelang mit Kalilauge gekocht werden kann, ohne dass irgend welche Spaltung erfolgt. Hieraus geht somit deutlich hervor, dass durch Eintritt bestimmter Atome, bzw. Atomgruppen, wie Cl, COOC₂H₅, SO₂C₂H₅, SO₂C₆H₅, in das Molekül der nicht verseifbaren Disulfone vom Typus $\text{R} > \text{C} < \begin{matrix} \text{SO}_2\text{R} \\ \text{SO}_2\text{R} \end{matrix}$ eine Lockerung des Moleküls gegen Alkali hervorgerufen wird. Stuffer (l. c.) hat diese Thatsachen in einem zweiten Satz zusammengefasst, der lautet, dass »ferner diejenigen Sulfone verseifbar sind, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen an dem einen ein, bzw. zwei Sulfonreste, an dem andern eine stark negative Gruppe gebunden sind«. Auch unter diesen Satz lässt sich nicht gut die Thatsache registriren, dass die cyclischen Tetramethylen-disulfone durch wässrige Alkalien verseift werden. Vielleicht sind Spannungsverhältnisse innerhalb des Moleküls die Ursache, dass das Ringsystem durch Alkali gesprengt wird. Gegen eine derartige Annahme spricht freilich die Thatsache, dass der Ring gegen so energisch wirkende Agentien, wie concentrirte Salzsäure oder Schwefelsäure, äusserst beständig ist. — Es scheint also, dass die Verseifungsregel der Sulfone noch einer Erweiterung oder Ergänzung bedarf und dass die Gesetzmässigkeiten über deren Verseifbarkeit noch nicht völlig erkannt worden sind.

Bezüglich der Nomenclatur sei bemerkt, dass die sämmtlichen im Folgenden beschriebenen, 6-gliedrigen, cyclischen Disulfide und Disulfone als Abkömmlinge des Tetramethylen-disulfids bzw. Disulfons angesehen werden müssen. Die Schwefelatome stehen in der 1.3-Stellung zu einander; demnach kommt den beiden Stammsubstanzen

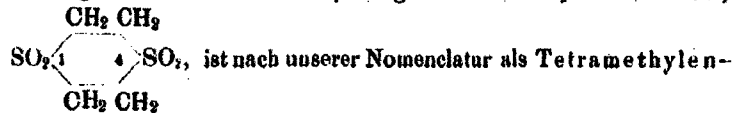
die Bezeichnung Tetramethylen-1.3-disulfid, $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{S} & \text{CH}_2 \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{C} & \text{H}_2 \\ \diagup & \diagdown \\ \text{S} & \text{CH}_2 \end{matrix}$,

und Tetramethylen-1.3-disulfon, $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{SO}_2 \text{CH}_2 \\ \diagdown & \diagup \\ & \text{C} & \text{H}_2 \\ \diagup & \diagdown \\ \text{SO}_2 \text{CH}_2 \end{matrix}$, zu. Bei der

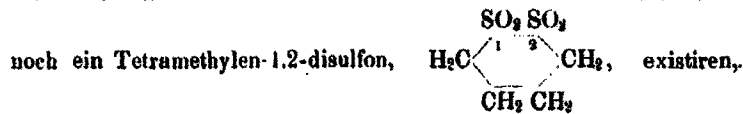
Numerirung der 6 Atome des Ringsystems beginnt man mit dem Schwefel, wie man bei ähnlichen heterocyclischen Ringen zu verfahren pflegt. Die Stellung der beiden Schwefelatome muss schon deshalb hervorgehoben werden, weil nach der Theorie drei isomere

¹⁾ Diese Berichte 24, 166.

Tetramethylen-Disulfide, resp. -Disulfone möglich sind. Das schon vor längerer Zeit von Crafts¹⁾ dargestellte Diäthylendisulfon,



ist nach unserer Nomenclatur als Tetramethylen-1.4-disulfon zu bezeichnen. Ausser diesen beiden Isomeren kann



noch ein Tetramethylen-1.2-disulfon, existiren, welches bis jetzt noch nicht erhalten worden ist.

Experimenteller Theil.

Ueber Trimethylenmercaptale und ihre entsprechenden Disulfone.

Mischt man Trimethylenmercaptan mit einem Aldehyd in äquivalenten Mengen und leitet durch die Mischung kurze Zeit trocknen Chlorwasserstoff, so erwärmt sich dieselbe erheblich, wird trübe und alsbald scheidet sich am Boden des Gefässes wässrige Flüssigkeit aus. Die Reaction ist meist in wenigen Minuten beendigt; manchmal verläuft dieselbe so heftig, dass für gute Kühlung gesorgt werden muss. Sehr wahrscheinlich entsteht zuerst beim Mischen des Mercaptans mit dem Aldehyd ein Additionsproduct, welches wenig beständig ist, und erst beim Einleiten von Chlorwasserstoff tritt Condensation ein. Die hierbei entstehenden Disulfide lassen sich leicht zu den Disulfonen oxydiren. Die Oxydation wurde in allen Fällen mit 5-procentiger Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (10-proc.) ausgeführt; sie vollzieht sich leicht schon in der Kälte unter reichlicher Abscheidung von Braunstein und ist beendet, wenn die Permanganatlösung auch bei längerem Stehen nicht mehr entfärbt wird. In der Flüssigkeit schwimmt dann meist eine Masse glänzender Kryställchen, die aus dem betreffenden Disulfon bestehen; dieses wird durch Auskochen des abfiltrirten Braunsteins mit Wasser oder verdünntem Alkohol leicht rein erhalten.



Von allen Condensationen, welche mit Aldehyden und Trimethylenmercaptan ausgeführt wurden, hat die des Formaldehyds die grösste Schwierigkeit bereitet und zwar wohl deshalb, weil mit einer wässrigen, höchstens 40-procentigen Lösung desselben gearbeitet werden musste und zudem der Formaldehyd zu denjenigen Substanzen gehört, die

¹⁾ Ann. d. Chem. 125, 121.

sich unter Bildung fester Stoffe leicht polymerisiren. Die Folge davon war, dass trotz verschiedener Versuche, bei welchen die Reaktionsbedingungen stets geändert wurden, die Ausbeute an Tetramethylen-Disulfid bzw. -Disulfon immer eine geringe war. Das folgende Verfahren giebt noch die beste Ausbeute an Disulfon. Man schüttelt die berechneten Mengen von Trimethylenmercaptan und 40-procentigem Formaldehyd mit 2–4 cem frisch bereiteter, alkoholischer Salzsäure so lange gut durch, bis der Mercaptangeruch verschwunden ist, giesst das Gemisch in viel Wasser und zieht mit Aether aus. Die Aetherlösung hinterlässt beim Abdestilliren auf dem Wasserbad ein kaum gefärbtes Oel, welches im Wesentlichen aus Tetramethylen-1.3-disulfid besteht. Dasselbe wurde nicht weiter gereinigt, sondern direct durch Oxydation in der angegebenen Weise in das Tetramethylen-1.3-disulfon, $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{SO}_2 \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{CH}_2$, übergeführt. Zur Gewinnung des Disulfons wird das Ganze tüchtig ausgekocht, der Braunstein abfiltrirt, das sauer reagirende Filtrat mit Natriumcarbonat fast neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird dann mit nicht zu viel Wasser gut durchgerührt und einige Zeit stehen gelassen. Das Disulfon bleibt hierbei grösstentheils ungelöst und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol in feinen Nadeln erhalten. Die Analyse dieser Krystalle lieferte Werthe, welche mit denen für Tetramethylen-1.3-disulfon gut übereinstimmen.

0.2096 g Sbst.: 0.2004 g CO_2 , 0.0876 g H_2O .

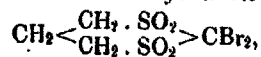
0.0835 g Sbst.: 0.02942 g SO_4Ba .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. C 26.08, H 4.34, S 34.78.

Gef. » 26.07, » 4.64, » 35.24.

Dieses Disulfon ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser leichter löslich, in Aether und Chloroform ist es unlöslich und wird auch von Alkohol, selbst kochendem, nur wenig gelöst; es schmilzt über 300° unter theilweiser Zersetzung; schon einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes färbt es sich braun bis schwarz. Wird das Tetramethylen-1.3-disulfon in wenig heissem Wasser gelöst und mit gesättigtem Bromwasser im Ueberschuss versetzt, so krystallisirt beim Erkalten das

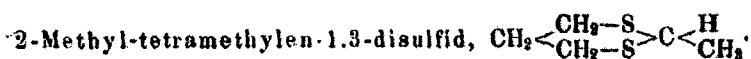
2.2-Dibrom-Tetramethylen-1.3-disulfon.



in perlmutterglänzenden Blättchen aus, welche bei 288° schmelzen, in kaltem Wasser sowie Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser etwas leichter löslich sind; von Aether und Chloroform wird die Substanz garnicht aufgenommen.

0.0757 g Sbst.: 0.0827 g AgBr.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber. Br 46.78. Gef. Br 46.48



Die Condensation zwischen reinem Acetaldehyd und Trimethylenmercaptan verläuft leicht und glatt ohne Bildung von Nebenproducten. Zur Reindarstellung des Mercaptals wird das Condensationsproduct in Wasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt und letzterer abdestillirt. Hierbei hinterbleibt ein farbloses Oel, welches bei der Destillation im Vacuum bei einem Druck von 8–10 mm grösstentheils zwischen 79° und 80° übergeht. Dieses Destillat besteht aus reinem Methyltetramethylen-1.3-disulfid.

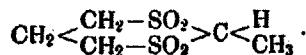
0.228 g Sbst.: 0.3585 g CO₂, 0.141 g H₂O.

C₅H₁₀S₂. Ber. C 44.70, H 7.46.

Gef. » 42.88, » 6.81.

Dieses Disulfid verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur in erheblicher Menge; in Folge dessen wurden zu niedrige Analysenwerthe für Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden. Sobald das Gläschen, in welchem sich das Disulfid befand, zertrümmert wurde, machte sich der Geruch desselben im ganzen Verbrennungsapparat bemerkbar und auch nach der Verbrennung trat der Geruch im Kaliapparat und in der Chlorcalciumröhre auf. Das Methyltetramethylen-1.3-disulfid ist in Wasser vollkommen unlöslich, lässt sich aber mit den organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältniss mischen. Bei der Oxydation mit Permanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure entsteht mit fast theoretischer Ausbeute das

2-Methyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Sowohl aus dem abfiltrirten Braunstein, als aus dem eingedampften Filtrat gewinnt man durch wiederholtes Auskochen mit verdünntem Alkohol das Disulfon. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Weingeist wird dasselbe in farblosen, mehrere Centimeter langen Nadeln erhalten.

0.1892 g Sbst.: 0.208 g CO₂, 0.0954 g H₂O.

0.3001 g Sbst.: 0.4707 g SO₂Ba.

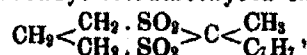
C₅H₁₀S₂O₄. Ber. C 30.30, H 5.05, S 32.32.

Gef. » 29.96, » 5.60, » 32.26.

Das 2-Methyltetramethylen-1.3-disulfon schmilzt bei 261–262°, ist in heissem Wasser und siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich, wird aber von Aether sowie Chloroform nicht gelöst. Es lässt sich, wenn auch nicht leicht, alkyliren, indem das Wasser-

stoffatom der $>C\begin{matrix} H \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$ -Gruppe durch Alkyle vertretbar ist. Bei der Benzylirung wurde das schön krystallisirende

2.2-Methylbenzyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



erhalten.

Um dasselbe darzustellen, löst man 0.25 g Natrium in 60 com absolutem Alkohol auf, fügt 2 g Methyltetramethylen-disulfon, sowie überschüssiges Benzylchlorid hinzu und erhitzt das Ganze 12—14. Stunden lang unter Rückfluss. Als bald beginnt die Ausscheidung von Chlornatrium; nimmt dieselbe nicht mehr zu, so wird abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in ziemlich viel verdünntem Alkohol gelöst. Beim Erkalten wurde hierbei eine erste Krystallisation erhalten, welche, wie die Analyse und der Schmelzpunkt ergaben, aus reinem Ausgangsmaterial bestand. Aus der eingedampften Mutterlauge wurden schliesslich durch wiederholtes Umkrystallisiren glänzende Blättchen vom Schmp. 158° erhalten, welche Analysenwerthe lieferten, die auf ein monobenzylirtes Methyltetramethylen-disulfon gut stimmten.

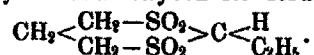
0.1266 g Sbst.: 0.2294 g CO_2 , 0.0656 g H_2O .

$C_{12}H_{16}S_2O_4$. Ber. C 50.00, H 5.55.

Gef. » 49.41, » 5.75.

Das Benzyl-methyl-tetramethylen-disulfon ist in Alkohol erheblich leichter löslich, als das Ausgangsmaterial. Wie alle hierher gehörenden Disulfone wird es von Aether nicht gelöst.

2-Aethyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Propionaldehyd condensirt sich mit dem Trimethylenmercaptan zu einem farblosen, eigenthümlich riechenden Oel, welches bei der Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure das prachtvoll krystallisirende 2-Methyl-tetramethylen-1.3-disulfon liefert; dasselbe schmilzt bei 209° und verhält sich gegen Lösungsmittel wie sein Homologes, das 2-Methyl-tetramethylen-1.3-disulfon.

0.1942 g Sbst.: 0.2382 g CO_2 , 0.1042 g H_2O .

0.1020 g Sbst.: 0.2255 g SO_2 , Ba.

$C_6H_{12}S_2O_4$. Ber. C 33.91, H 5.66, N 30.18.

Gef. » 33.54, » 5.96, » 30.35.

2-Phenyl-tetramethylen-1.3-disulfid, $CH_3\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-S \end{matrix} > C \begin{matrix} H \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$

In ganz derselben Weise wie bei den angeführten aliphatischen Aldehyden verläuft die Condensation des Trimethylenmercaptans mit dem Benzaldehyd. Beim Eingiessen in viel Wasser wird das

Reactionsproduct fest und beim Umkrystallisiren der erstarrten und ausgewaschenen Masse aus Alkohol wird das 2-Phenyl-tetramethylen-1.3-disulfid in glänzenden Blättchen vom Schmp. 70–71° erhalten.

0.1860 g Sbst.: 0.4156 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

0.1172 g Sbst.: 0.2810 g SO₂Ba.

C₁₀H₁₂S₂. Ber. C 61.22, H 6.12, S 32.65.

Gef. » 60.93, » 6.33, » 32.82.

Dieses Disulfid wird von Wasser nicht, von Alkohol, Aether und Chloroform aber leicht gelöst; demselben ist ein angenehm aromatischer Geruch eigen. — Wird es in der angegebenen Weise oxydirt, so entsteht mit fast quantitativer Ausbeute 2-Phenyl-tetramethylen-1.3-disulfon, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{SO}_2 \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2 \end{matrix} > \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, welches aus dem abgesaugten Braunstein durch Auskochen mit Alkohol und nochmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten wird.

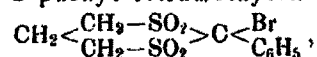
0.1888 g Sbst.: 0.3178 g CO₂, 0.086 g H₂O.

C₁₀H₁₂S₂O₄. Ber. C 46.15, H 4.61.

Gef. » 45.86, » 5.61.

Dieses Disulfon krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die bei 264–265° schmelzen; es lässt sich leichter, als die bisher beschriebenen Disulfone bromiren; dies ist ohne Zweifel dadurch bedingt, dass der bewegliche Wasserstoff sich an einem Kohlenstoffatom befindet mit zwei Sulfongruppen und dem gleichfalls negativen Phenylrest: $\text{SO}_2 > \text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{SO}_2 \end{matrix} < \text{C}_6\text{H}_5$. Wird dasselbe in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem, starkem Bromwasser versetzt, so krystallisirt während des Erkaltens das

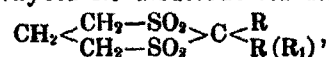
2-Brom-2-phenyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



in flachen Nadeln und Blättchen aus, welche bei 233° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser, Alkohol, sowie Aether fast unlöslich sind.

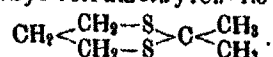
Ueber Trimethylenmercaptole der Ketone und ihre zugehörigen Disulfone.

Aliphatische wie aromatische Ketone condensiren sich ebenfalls mit dem Trimethylenmercaptan zu cyclischen Disulfiden, wenn man in die Mischung des Mercaptans mit dem betreffenden Keton gasförmige Salzsäure einleitet. Die hierbei erhaltenen disubstituirten Tetramethylen-1.3-disulfide liefern bei der Oxydation die disubstituirten Tetramethylen-1.3-disulfone von dem Typus:



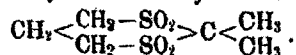
welche keinen beweglichen Wasserstoff mehr enthalten und sich demnach weder bromiren noch alkyliren lassen.

2.2-Dimethyl-tetramethylen-1.3-disulfid,



In der angegebenen Weise aus Aceton und Trimethylenmercaptan erhalten; stellt ein farbloses, aromatisch riechendes Oel dar. Bei einem Druck von 8–10 mm geht es zwischen 79° und 81° unzersetzt über; bei der Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Flüssigkeit liefert es in befriedigender Menge das

2.2-Dimethyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Sowohl aus dem Braunstein, wie aus der abfiltrirten und einge-dampften Flüssigkeit, wird durch Auskochen mit Alkohol Disulfon erhalten; durch Krystallisirenlassen aus der gesättigten wässrigen Lösung gewinnt man dasselbe in langen Prismen.

0.2256 g Subst.: 0.2784 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

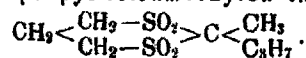
0.1030 g Subst.: 0.2275 g SO₂Ba.

C₆H₁₂S₂O₄. Ber. C 33.96, H 5.66, S 30.19.

Gef. » 33.65, » 6.04, » 30.33.

Das Dimethyl-tetramethylen-disulfon schmilzt bei 246°, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser sowie in Alkohol ziemlich leicht löslich; von Aether wird es nicht gelöst. Dieses Disulfon ist äusserst schwer oxydirbar; für die quantitative Bestimmung des Schwefels nach Carius musste es mit viel rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr ziemlich lange und stark erhitzt werden; erst dann war die Substanz und mit ihr auch der Schwefel vollständig oxydirt.

2.2-Methyl-propyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Auch gemischte Ketone lassen sich mit Trimethylenmercaptan leicht zu Disulfiden condensiren. Als Beispiel für ein derartiges Keton der aliphatischen Reihe wurde das Methylpropylketon gewählt. Das leicht erhältliche Trimethylenmercaptol dieses Ketons, eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, lieferte ein schön krystallisirendes Disulfon. — Bemerkenswerth ist, dass auch bei Anwendung von viel überschüssigem 5-proc. Permanganat die Oxydation nicht weiter geht und nicht etwa die Propylgruppe wegoxydirt wird. Stets erhält man das Methylpropyltetramethylen-disulfon in fast theoretischer Ausbeute.

0.1906 g Sbst.: 0.2772 g CO₂, 0.1116 g H₂O.

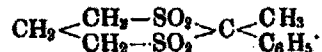
0.1122 g Sbst.: 0.2205 g SO₄Ba.

C₈H₁₆S₂O₄. Ber. C 40.00, H 6.6, S 26.66.

Gef. » 39.66, » 6.5, » 26.97.

Dieses Disulfon wird aus Alkohol in langen Prismen vom Schmp. 202–204° erhalten.

2.2-Methyl-phenyl-tetramethylen-1.3-disulfon.



Auch das typische gemischt aliphatisch-aromatische Keton, das Acetophenon, lässt sich mit Trimethylenmercaptan zu einem farblosen, nicht fest werdenden Oel leicht condensiren, welches bei der Oxydation das entsprechende Disulfon giebt. Dieses krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Prismen, die bei 260° schmelzen.

0.199 g Sbst.: 0.8516 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

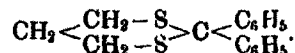
0.0805 g Sbst.: 0.185 g SO₄Ba.

C₁₁H₁₄S₂O₄. Ber. C 48.18, H 5.11, S 23.35.

Gef. » 48.18, » 5.49, » 22.98.

Das Methylphenyltetramethylen-1.3-disulfon ist gegen Salpetersäure sehr beständig; selbst durch die rauchende Säure wird es beim Erhitzen im geschlossenen Rohr nur unvollständig oxydirt. Bei der Bestimmung des Schwefels nach Carius wurde beim Verdünnen des Verdampfungsrückstandes mit Wasser eine krystallinische Säure erhalten, welche, wie der Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung ergaben, Metanitrobenzoëssäure war. Die C₆H₅.C-Gruppe wird also zu Benzoëssäure oxydirt, und gleichzeitig tritt Nitrirung ein.

2.2-Diphenyl-tetramethylen-1.3-disulfid.



Zur Darstellung dieses Disulfids wird fein zerriebenes Benzophenon in der äquivalenten Menge Trimethylenmercaptan gelöst und durch die Lösung gasförmige Salzsäure geleitet. Unter Erwärmen wird die Flüssigkeit trübe und dicklich, indem gleichzeitig der Mercaptangeruch verschwindet. Beim Schütteln mit viel Wasser wird die Masse vollkommen fest; löste man dieselbe in ziemlich viel siedendem Alkohol auf, so krystallisirten beim Erkalten grosse, farblose, glänzende Blättchen aus, die nach dem Ergebniss der Analyse aus reinem 2.2-Diphenyl-tetramethylen-1.3-disulfid bestanden.

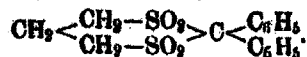
0.1576 g Sbst.: 0.406 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₁₆H₁₆S₂. Ber. C 70.58, H 5.89.

Gef. » 70.26, » 5.94.

Dieses Disulfid hat einen angenehmen aromatischen Geruch, schmilzt bei 110° und wird von Aether und heissem Alkohol leicht gelöst, in Wasser ist es unlöslich und in kaltem Alkohol nur wenig löslich.

2.2-Diphenyl-tetramethylen-1.3-disulfon,



Versucht man das im Vorhergehenden beschriebene Disulfid direct zu oxydiren, so vollzieht sich die Oxydation nur sehr langsam und bleibt stets unvollständig. Dies hängt ohne Zweifel mit der Unlöslichkeit der Substanz in Wasser zusammen. Wir haben daher versucht, in Lösung zu oxydiren. Zu den Lösungsmitteln, welche von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht oder nur wenig oxydirt werden, gehört das Benzol. W. Autenrieth¹⁾ hat das Benzol zuerst bei der Oxydation des β -Dithiophenylbuttersäureesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S}\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, zum Disulfon mit gutem Erfolge angewandt. Auch in diesem Fall hat uns diese Methode, in Benzollösung zu oxydiren, gute Dienste geleistet. Man löst das Disulfid in wenig warmem Benzol auf und schüttelt die erkaltete Lösung unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganatlösung, welche sofort entfärbt wird. Erfolgt auch bei längerem Stehen und kräftigem Umschütteln keine Entfärbung mehr, so ist die Oxydation beendet. Es schwimmen dann in der Flüssigkeit massenhaft glänzende Krystalle, die aus dem Disulfon bestehen, welches in Benzol weniger löslich ist, als sein Disulfid.

Fast alles Disulfon findet sich in dem abgeseugten Braunstein vor, welcher mit Alkohol wiederholt ausgekocht werden muss. Die Analyse der erhaltenen Krystalle lieferte die folgenden Werthe:

0.1934 g Sbst.: 0.4086 g CO_2 , 0.084 g H_2O .

0.128 g Sbst.: 0.174 g SO_2 Ba.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. C 57.14, H 4.76, S 19.04.
Gef. » 56.91, » 4.82, » 19.38.

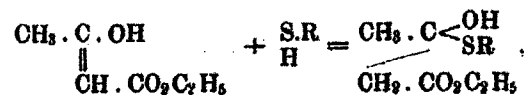
Das 2.2-Diphenyltetramethylendisulfon krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen, die bei 256–257° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser und Aether fast unlöslich; ferner in Benzol und kaltem Alkohol sehr wenig, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Condensation mit Acetessigester.

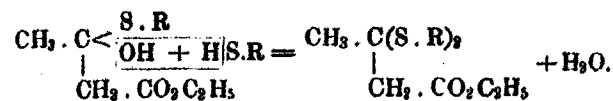
Der Acetessigester condensirt sich mit dem Trimethylenmercaptan, wie mit fast allen Mercaptanen, gerade so leicht, wie das Aceton und die andern untersuchten Ketone. Dieses Verhalten spricht durchaus zu Gunsten der Annahme, dass der Acetessigester

¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 367.

als β -Ketobuttersäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$, reagiren kann und hieraus geht hervor, dass derselbe ohne Zweifel in die Reihe der tautomeren Substanzen zu rechnen ist. J. U. Nef¹⁾ bezweifelt bekanntlich die Tautomerie des Acetessigesters und will alle Reaction desselben mit der von ihm bevorzugten α -Oxycrotonsäureformel erklären. Wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass viele, zumal Condensationsreactionen des Acetessigesters zu Gunsten dieser Formel sprechen, so ist dies keineswegs der Fall für die Mercaptolcondensation desselben. Man müsste wenigstens unter Zugrundelegung der α -Oxyformel schon in sehr gezwungener Weise annehmen, dass sich ein Mercaptan in der ersten Phase der Reaction unter Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung an den Acetessigester addirt:

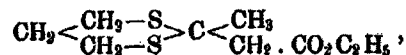


und dass dann dieses Additionsproduct mit einem zweiten Molekül des Mercaptans unter Austritt von Wasser reagiren würde:



So lange es aber nicht gelingt, an ungesättigte Säuren bzw. ihre Ester schon in der Kälte Mercaptane so zu addiren, dass die doppelte Kohlenstoffbindung gelöst wird, scheint uns eine derartige Erklärung für die Mercaptolcondensation des Acetessigesters unzulässig zu sein.

Das Trimethylenmercaptol des Acetessigesters,



erhält man in der üblichen Weise als ein farbloses, sulfidartig riechendes Oel; mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung oxydirt, liefert es, freilich in schlechter Ausbeute, das zugehörige Disulfon, welches aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt, die bei 157° schmelzen. Die Analyse derselben ergab die folgenden Werthe:

0.137 g Sbst.: 0.1932 g CO_2 , 0.075 g H_2O .

0.1465 g Sbst.: 0.23975 g $\text{SO}_4 \text{Ba}$.

$\text{C}_9 \text{H}_{16} \text{S}_2 \text{O}_6$. Ber. C 38.02, H 5.63, S 22.53.

Gef. » 38.45, » 6.08, » 22.47.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 268 und ebenda 280, 291.

Dieses Disulfon ist als Tetramethylen-1.3-disulfon-2.2-Methyläthylester zu bezeichnen; es verhält sich gegen Lösungsmittel, wie die bereits beschriebenen, ähnlich constituirten Tetramethylenendisulfone.

Ueber ein siebengliedriges cyclisches Disulfon.

Pentamethylen-1.4-disulfon, $\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{cases}$

Da die Reaction zwischen Formaldehyd und dem Trimethylenmercaptan so geringe Ausbeute an Tetramethylen-1.3-disulfid lieferte, so haben wir wiederholt versucht, durch Umsetzung von Methyljodid mit dem Natriumsalz des Trimethylenmercaptans in alkoholischer Lösung zu dieser Substanz zu gelangen. Hierbei hat sich aber ergeben, dass die beiden Stoffe leicht, sogar heftig, auf einander einwirken, aber nicht in dem gewünschten Sinne. Unter Abscheidung von Jodnatrium und schwefelhaltigen organischen, amorphen Substanzen findet ohne Zweifel eine complicirtere Reaction statt. Wohl aber ist es geglückt, die Umsetzung des Aethylenbromids mit dem Natriumsalz vom Trimethylenmercaptan zu verwirklichen, welche zu dem siebengliedrigen cyclischen Pentamethylen-1.4-disulfid,

$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \end{cases}$ geführt hat.

Man löst 2.1 g Natrium in etwa 50 cem absolutem Alkohol auf, fügt 5 g Trimethylenmercaptan und dann in kleinen Portionen 8.7 g Aethylenbromid hinzu, wobei unter Ansecheidung von Bromnatrium ziemlich heftige Reaction eintritt. Ist alles Aethylenbromid eingetragen, so erhitzt man den Kolben noch einige Minuten auf dem Wasserbad, giesst hierauf den Inhalt in viel Wasser und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren ein farbloses, sulfidartig riechendes Oel, welches im Wesentlichen aus Pentamethylenendisulfid besteht; die Ausbeute hieran ist immer gering gewesen, weil auch bei dieser Reaction noch Nebenprocessse verlaufen. Das Oel wurde nicht weiter gereinigt, sondern direct mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure oxydirt. In dem abgesaugten Braunstein findet sich bei Weitem die grösste Menge des entstandenen Disulfons vor, welches durch Auskochen desselben mit Wasser in Lösung gebracht wird.

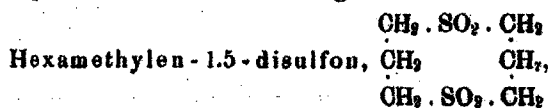
Ein öfteres Umkrystallisiren aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle ist unbedingt nöthig, um die Substanz rein zu erhalten. Die Ausbeute an Disulfon ist daher meist eine geringe.

0.2032 g Sbst.: 0.223 g CO_2 , 0.0958 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. C 30.30, H 5.05.

Gef. » 29.84, » 5.23.

Das Pentamethylendisulfon krystallisirt aus Wasser in feinen Prismen, die bei 282° schmelzen; in kaltem Wasser wenig löslich, wird es von heissem Wasser, sowie Alkohol ziemlich leicht gelöst; in Aether ist es ganz unlöslich. Das Disulfon lässt sich weder bromiren, noch alkyliren; durch kochende Kalilauge wird es in Uebereinstimmung mit der Stuffer'schen Regel verseift.



wird in analoger Weise, wie das niedrigere Homologe erhalten, nämlich durch Oxydation des beim Zusammenbringen von Trimethylenbromid und Natriumtrimethylenmercaptid entstandenen Hexamethylen-1.5-disulfids, eines farblosen Oeles. Die Ausbeute an diesem Disulfon ist ebenfalls eine geringe, da demselben stets amorphe Stoffe anhaften, welche die Krystallisation verhindern.

Dieselben lassen sich erst durch öfteres Umkrystallisiren des Disulfons aus verdünntem Alkohol und zuletzt aus Wasser vollständig entfernen.

0.0817 g Subst.: 0.1026 g CO₂, 0.0426 g H₂O.

C₆H₁₂S₂O₄. Ber. C 38.96, H 5.66.

Gef. » 34.24, » 5.79.

Das Hexamethylen-1.5-disulfon krystallisirt aus Wasser in glänzenden, schön ausgebildeten Prismen, die bei 258 — 259° schmelzen und von kaltem Alkohol sehr wenig, von Aether, Chloroform, sowie Benzol garnicht gelöst werden. Es ist ferner in heissem Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich. Durch die Alkalien wird das Disulfon, in Uebereinstimmung mit der Verseifungsregel, in der Siedehitze gespalten.

Die ausgeführten Versuche mit dem Trimethylenmercaptan zeigen wiederum, dass die Condensationsreaction, welche zwischen einem Mercaptan und einem Aldehyd oder Keton ausgeführt werden kann, einer allgemeinen Anwendung fähig ist; dieselbe kann zum Nachweis der Carbonylgruppe in Verbindungen vom Typus $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H} \end{array} > \text{CO}$ und $(\text{R}_1) \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array} > \text{CO}$ dienen und wird besonders dann gute Dienste leisten, wenn es sich, wie beim Acetessigester, um den Nachweis der »Ketoform« von tautomeren Substanzen handelt. Die »Mercaptanreaction« lässt sich somit ohne Zweifel den viel bekannteren Aldehyd- und Keton-Reactionen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin an die Seite stellen.

Freiburg i. B., April 1899.

211. Wih. Palmaer: Ein Apparat für das Reinigen des Quecksilbers.

(Eingegangen am 26. April.)

Beim Reinigen des Quecksilbers verfährt man bekanntlich in der Weise, dass man das flüssige Metall durch verdünnte Salpetersäure, Eisenchlorid oder irgend eine andere Lösung tropfen lässt, welche die im Quecksilber gelösten, fremden Metalle aufzulösen vermag. Um hierbei das Quecksilber in fein zertheiltem Zustande zu bekommen, giesst man es in einen Glastrichter, dessen untere Mündung man mit Sämschleder überbunden hat oder in dessen Abflusarrohr ein Stückchen Bambusrohr befestigt worden ist. Das Quecksilber wird durch die Poren des Sämschleders oder des Bambusrohres gepresst. Ein solcher Apparat ist indessen bekanntlich wenig dauerhaft und wenig sauber, wozu kommt, dass die Tröpfchen wegen der wechselnden Diameter der Poren verschieden gross werden. Diesen Uebelständen ist bei dem nebenstehenden einfachen Apparat abgeholfen.

Der Apparat, der in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse abgebildet worden ist, besteht aus einem cylindrischen Glasgefäss *A*, in welches das Quecksilber gegeben wird und an dem ein engeres Rohr *B* angeschmolzen worden ist. In der unteren Mündung des Rohres *B* ist ein Glaspfropf *P* eingeschliffen, auf den Ritzen *r* angebracht worden sind und welcher an einem Glasstabe (oder Rohre) *S* angeschmolzen worden ist. Der Glasstab dient dazu, den Pfropf herauszunehmen oder einzusetzen. Der Apparat wird so befestigt, dass der Pfropf *P* in die Lösung taucht, durch welche das Quecksilber tropfen soll, und wird dann mit Quecksilber gefüllt. Bei einer gewissen Druckhöhe dringt ein feiner Regen von Quecksilbertröpfchen aus den Ritzen *r* hervor.

Der Pfropf *P* hat einen Durchmesser von 15 mm und auf denselben werden 40–50 Ritzen angebracht. Diese sind 15 mm lang und 0.25 mm breit; die Tiefe beträgt etwa $\frac{1}{3}$ der Breite, sodass die Ritzen sich unter dem Mikroskope als flache Vertiefungen präsentieren. Um aus diesen Ritzen das Quecksilber hinauszupressen, ist ein Druck von 7 cm Quecksilber erforderlich.

Wenn der Behälter *A* etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt wird, so fliesst in der Minute in normaler Salpetersäure etwa 200 g Quecksilber hinaus. Der Behälter *A* fasst etwa 3 kg. Der untere Rand des Rohres *B* ist etwas zurückgebogen und der Pfropf *P* unten etwas abgerundet, um zu verhindern, dass der Pfropf *P* oder seine Fassung



beim unvorsichtigen Einsetzen zersplittert wird. Weil eine Druckhöhe von 7 cm erforderlich ist, um das Quecksilber hindurchzupressen, so hört der Quecksilberregen auf, bevor noch alles Quecksilber durchgelaufen ist. Die hierdurch im engen Zwischenraum zwischen *S* und *B* zurückgelassene Quecksilbermenge beträgt nur etwa 150 g.

Der Apparat kann natürlich auch zum Filtriren staubigen Quecksilbers verwendet werden; für den Zweck ist es jedoch besser, ein mit feinen Löchern versehenes Papierfilter zu verwenden, weil bei einem solchen weniger Quecksilber zurückgehalten wird. Für die Zerstäubung des Quecksilbers bei der Reinigung desselben durch chemische Mittel hat der Apparat sich dagegen sehr gut bewährt und besitzt, im Vergleich mit den älteren Anordnungen, die Vortheile, dass er dauerhaft ist, leicht gereinigt wird und Tröpfchen gleicher Grösse giebt. Der Apparat ist von Hrn. Max Kaehler & Martini, Berlin W., zum Musterschutz angemeldet worden und wird von der genannten Firma zum Preis von Mk. 6 verkauft.

Upsala, Universitätslaboratorium, April 1899.

212. L. Vanino: Zur Darstellung von rauchender Salpetersäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 28. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Wenn man Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.21 mit Formaldehydlösung versetzt, so zeigt die Flüssigkeit die Bildung von salpetriger Säure an.

Lässt man dagegen käufliche Formaldehydlösung auf concentrirte Säure einwirken, so tritt in wenigen Minuten¹⁾ in der Kälte Gelbfärbung ein und bald entwickeln sich unter einem hier und da auftretenden knatternden Geräusch und stürmischer Reaction reichliche Mengen von Stickstoffdioxid.

Diese Reaction eignet sich nicht nur als Vorlesungsversuch zur Entwicklung von Stickstoffdioxid, sondern lässt sich auch unter Einhalten gewisser Bedingungen zur Darstellung von rauchender Salpetersäure benutzen.

Bekanntlich versetzt man die Salpetersäure, um bei der Darstellung genannter Säure eine zu hohe Temperatur zu vermeiden, während der Destillation mit Kohle, Schwefel oder Stärke, d. h. mit

¹⁾ Bei Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure erfolgt die Reaction sofort.

Substanzen, welche schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur einen Theil der Salpetersäure reduciren. Rascher und schon in der Kälte vollzieht sich genannte Reaction bei Anwendung von polymerem Formaldehyd oder Formalith, worunter man bekanntlich mit Formaldehyd getränkte Kieselguhr versteht.

Versetzt man nämlich Salpetersäure mit Paraform, so bilden sich schon in der Kälte Dämpfe von Stickstoffdioxyd. Erwärmt man schwach zur Beschleunigung auf dem Sandbade, so tritt sofort Entwicklung von Untersalpetersäure ein, welche, in Salpetersäure geleitet, uns ein Präparat liefert, das reichlich Stickstoffdioxyd enthält.

Durch diese Reaction lassen sich auch ohne Destillation der Salpetersäure nitrose Dämpfe einverleiben, indem man einfach der Säure nach und nach Paraform oder Formalith zusetzt. Bei Anwendung der mit Formaldehyd getränkten Kieselguhr kann die letztere nach dem Absitzen von der Säure durch einfaches Abgiessen getrennt werden.

Es sei noch erwähnt, dass bei Anwendung von Paraform keine organischen Zwischenproducte, die eine lästige Verunreinigung hervorrufen, entstehen; auch möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass bei Verwendung von Formaldehydlösung, die übrigens bei Gegenwart von Schwefelsäure auf sämtliche Nitrate reducirend einwirkt, sich erhebliche Mengen von Wasser bilden, weshalb sich dieselbe zu besagtem Zwecke weniger gut eignet.

Der Theorie nach würden nach folgendem Formelbild



auf 252 g Salpetersäure 90 g Formaldehyd erforderlich sein. In Wirklichkeit ist der Verbrauch ein weit geringerer. Auf ein Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser) wirkt Formaldehyd viel langsamer ein, Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu Salpetersäure scheint die Reaction vollständig zu verhindern, Chlorwasser verzögert dieselbe in ausserordentlichem Maasse.

Genauere, quantitative Belege werde ich demnächst in meiner Arbeit über die Einwirkung von Formaldehyd auf einige Säuren bringen.

218. L. Staudenmaier: Verfahren zur Darstellung
der Graphitsäure.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Ich habe vor einiger Zeit¹⁾ ein Verfahren angegeben, welches die bis dahin als chemische Rarität erscheinende Graphitsäure rasch und bequem darzustellen gestattet. Da dieselbe wegen ihrer nahen Beziehungen zum Graphit von besonderem Interesse ist und mit der Zeit zweifellos der Ausgangspunkt für eine grosse Zahl von Untersuchungen werden wird, habe ich das Verfahren nach zwei Richtungen weiter ausgearbeitet.

I. Darstellung der Graphitsäure als Vorlesungsversuch.

Um eine möglichst grosse Beschleunigung der Oxydation zu bewirken, wie es hier nothwendig ist, muss der Graphit äusserst fein vertheilt werden, da sowohl Graphit und Graphitsäure, als auch alle Zwischenproducte in der Oxydationsmischung fast vollständig unlöslich sind. Bei den gewöhnlich im Handel vorkommenden Graphiten hat man bekanntlich zwei Arten zu unterscheiden: Die einen blähen sich nach der Behandlung mit gewissen Oxydationsmitteln beim Erhitzen auf, die anderen nicht. Beide erfordern zum Zwecke feiner Vertheilung ein verschiedenes Verfahren.

1. Sich aufblähende Graphite, z. B. Ceylongraphit.

2 g käuflicher Graph. ceylon. alcoh. (Merck in Darmstadt) werden mit der gleichen Gewichtsmenge chlorsauren Kaliums so fein als möglich zerrieben, das Pulver in eine Mischung von 10 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, die sich auf Zimmertemperatur abgekühlt in einem Porzellanschälchen befindet, eingerührt, das Ganze auf ein Wasserbad gebracht und dasselbe angeheizt, sodass seine Temperatur in längstens einer Stunde auf 100° steigt, wobei man gelegentlich umrührt. Hat nach dieser Zeit die Gasentwicklung aufgehört, so wird der Schaleninhalt in viel Wasser gegeben, nach dem Absitzen und Decantiren der Graphit einige Male auf dem Filter ausgewaschen und ohne weiteres Trocknen in einer grossen Metallschale mit möglichst starker Flamme erhitzt, bis kein Aufblähen mehr erfolgt. Nach dem Abkühlen wird das Product abermals in Wasser gerührt, der oben schwimmende Theil abgehoben, abgesaugt und wiederum rasch erhitzt. Je feiner vorher der Graphit zerrieben wurde, desto kleiner sind die entstandenen wurmförmigen Gebilde. Da die grösseren ein rasches Ein-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1431.

dringen der Oxydationsmischung verhindern, so müssen sie durch ein feines Sieb entfernt werden.

Das erhaltene Product besitzt kein graphitartiges Aussehen, nimmt jedoch beim Reiben im Mörser sofort stark metallischen Graphitglanz an, was sich durch den Versuch zu zeigen empfiehlt.

Das Oxydationsverfahren während der Vorlesung selbst ist folgendes: In eine auf Zimmertemperatur abgekühlte Mischung von 12 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und 6 ccm Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht, die sich in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbade befindet, werden 3 g fein zerriebenes, chlorsaures Kalium und 0.05 g obigen Graphits eingeführt und das Wasserbad mit kleiner Flamme eingeheizt, sodass seine Temperatur bis gegen Ende der Vorlesung auf 80° oder höher steigt. Um das alsdann entstandene grüne Zwischenproduct zu zeigen, gießt man eine Probe der Mischung in ein Reagennglas mit concentrirter Salpetersäure. Vorhandene Salze lassen sich durch Erwärmen leicht in Lösung bringen. Die Hauptmenge giebt man in eine Mischung von 20 ccm Wasser mit 10 ccm einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kalium, die sich in einem Rundkölbchen befindet, und erhitzt über freier Flamme, bis die Uebermangansäure ganz oder grösstentheils zersetzt ist. Auf Zusatz von Wasserstoffsperoxydlösung erscheint der Inhalt des Kölbchens durch suspendirte Graphitsäure gelb gefärbt. Der grösste Theil setzt sich zwar bald zu Boden, doch empfiehlt es sich, das Ganze auf einen Trichter zu giessen, der in lockerer Schicht Glaswolle enthält.

Etwa schwarz gebliebene, seitlich hängende Producte müssen beim Eingiessen in die Permanganatlösung weggelassen werden.

2. Sich nicht aufblähende Graphite, z. B. böhmischer Graphit von Kruman.

Sind dieselben sehr feinschuppig, was eine allerdings auch gewöhnlich zutreffende Vorbedingung für ihre Verwendbarkeit ist, so werden sie zerrieben und zur Entfernung von Beimengungen mit einem vielfachen Gewichte Aetzkali geschmolzen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird eine kleine Menge nochmals äusserst fein zerrieben.

Vorlesungsversuch: Man verwendet 0.1 g dieses Productes, 5 g chlorsaures Kalium, eine Mischung von 18 ccm Schwefelsäure und 9 ccm Salpetersäure, sowie eine solche von 30 ccm Wasser und 10 ccm Kaliumpermanganatlösung und verfährt im Uebrigen wie beim Ceylongraphit. Da die Graphitsäure im Allgemeinen die Form des Ausgangsmaterials beibehält, so besteht sie hier im Gegensatze zur voluminösen Beschaffenheit des Productes aus aufgeblähtem Graphit.

aus feinen Schüppchen, die nicht über Glaswolle abzufiltriren sind, sondern eventuell auf einem Filter abgesaugt werden müssten.

Wie bereits in der früheren Abhandlung angegeben, wäre es gefährlich, einigermaassen grössere Quantitäten von Chlorsäure rasch zu erhitzen, dagegen hat es mit den erwähnten kleinen Mengen keinerlei Schwierigkeiten. Es wird niemals Explosion eintreten, selbst wenn man etwas unvorsichtig zu Werke geht.

Nach diesen Vorschriften kann man nun nicht nur bei der Vorlesung verfahren, sondern mit entsprechenden Modificationen auch dann, wenn eine rein physikalische Untersuchung Zweifel bestehen lässt, ob eine zu prüfende Substanz graphitartiger Natur ist oder nicht.

II. Darstellung der Graphitsäure in grösseren Quantitäten.

Das bereits früher angegebene Verfahren ist an sich ohne Weiteres auch der Anwendung im grossen Maassstabe fähig, man braucht ja nur das Oxydationsmittel der Graphitmenge entsprechend zu vermehren. Ein Umstand scheint dieses aber zu verbieten. Man könnte es für sehr bedenklich halten, gleich Kilogramme von Chlorsäure, zudem in stark concentrirter Schwefelsäure gelöst, zu verwenden. Schon das vorige Mal erwähnte ich jedoch, dass die Mischung an sich bei gewöhnlicher Temperatur in keiner Weise gefährlich ist, sondern lediglich die Explosivität der entweichenden, Chlordioxyd enthaltenden Gase zu berücksichtigen ist. Misslich ist aber bei Anwendung von aufgeblähtem Graphit, dass derselbe wegen seiner voluminösen Beschaffenheit oben schwimmt und sich unter ihm leicht grössere Gasblasen ansammeln. Ich stellte daher Versuche mit nicht aufgeblähtem, mässig fein vertheiltem Ceyloughraphit (Graph. ceylon. alcohol. Merck in Darmstadt) an, wobei sich ergab, dass auch bei diesem die einzelnen Blättchen vollständig von der Oxydationsmischung durchdrungen und oxydirt werden. Da derselbe zu Boden sinkt und nur wenig durch die entweichenden Gase emporgetrieben wird, fällt bei ihm die eigentliche Schwierigkeit, welche sich der Gewinnung sehr grosser Mengen von Graphitsäure entgegenstellte, fast vollständig weg.

Dieser Graphit wurde ohne jegliche Reinigung, unmittelbar wie er im Handel zu haben ist, verwendet. Als Verunreinigungen kommen bei ihm praktisch nur Quarz und Silicate, namentlich Glimmer, in Betracht, die wegen ihrer Unlöslichkeit bei der Graphitsäure bleiben. Dies hat jedoch keinen weiteren Nachtheil. Eine grössere Menge von Graphitsäure wird erst dann erforderlich sein, wenn es gelingt, von ihr aus zu löslichen, definirten Derivaten oder Spaltungsproducten zu gelangen. Ist dieses erreicht, dann kommen obige Beimengungen ohnehin nicht mehr in Frage.

Ich habe nun verschiedene Oxydationsversuche in grösserem Maassstabe ausgeführt. Da Wintertemperatur herrschte, wurde dabei die Flüssigkeitsmenge gegen früher beträchtlich reducirt. Wegen der Verunreinigungen, die dieser Graphit enthält, ist es nicht nothwendig, die 18-fache Gewichtsmenge chlorsauren Kaliums anzuwenden. Man giebt einfach in Zwischenräumen von demselben so lange hinzu, bis die Bildung des grünen Productes nahezu fertig ist und lässt dann noch längere Zeit stehen, sodass die Zersetzung des schwer auszuwaschenden chlorsauren Kaliums eine möglichst vollständige wird. Die grösste Menge Graphit, die ich bis jetzt in einem Gefässe oxydirte, war 250 g. Dieselben wurden in eine Mischung von 7 L roh concentrirter Schwefelsäure und 3 L Salpetersäure von 1.37 spec. Gewicht gegeben. Nach 6 Tagen war die Oxydation beendigt bei einer Temperatur von ungefähr 0°. Doch würde ich auch bei höheren Temperaturen keinen Anstand nehmen, in einem entsprechend grossen Gefässe etwa gleich 1 kg Graphitsäure auf einmal darzustellen, obwohl man auch hier den Graphit ohne bemerkenswerthen grösseren Arbeitsaufwand auf mehrere Gefässe vertheilen könnte.

Eine besondere Kühlung ist niemals erforderlich, da man durch langsames Einrühren, sowie durch Vermehrung der Flüssigkeitsmenge etwa in dem früher angegebenen Verhältnisse genügend im Stande ist, eine Erwärmung innerhalb der Mischung zu verhindern. Bei höheren Temperaturen wirkt ausserdem der Umstand günstig mit, dass die Oxydation und daher auch die Zersetzung der Chlorsäure viel schneller verläuft, sodass beim langsamen Zugeben des chlorsauren Kaliums eine Ansammlung allzu grosser Mengen derselben verhindert wird. Nähere Vorschriften über das Verfahren bei verschiedenen Temperaturen lassen sich nicht geben. Verhältnissmässig sehr geringe Temperaturunterschiede haben einen ausserordentlich grossen Einfluss auf die Schnelligkeit des Vorlaufes der Oxydation, sodass dieselbe bei 20° unter übrigens gleichen Bedingungen vielleicht ebenso viele Stunden braucht als bei 0°. Tage.

Da es bis jetzt nicht möglich ist, die Chlorsäure vollständig durch ein anderweitiges Oxydationsmittel zu ersetzen und die Mischung daher nicht blos explosive, sondern auch im höchsten Grade unangenehm riechende Gase in grosser Menge entwickelt, sodass sie sich bei meinen Versuchen im Freien auf sehr weite Entfernungen bemerklich machten, bemühte ich mich, dieselben zu beseitigen. Wenn Chlorsäure oxydirend wirkt, geht sie in Chlor oder niedere Oxyde derselben über. Gelänge es, diese durch Zusatz eines anderweitigen Mittels wiederum zurückzuoxydiren, so liesse sich dadurch die Gasentwicklung unterdrücken und die erforderliche Menge Chlorsäure herabsetzen, denn sie würde dann nur Sauerstoff übertragend wirken. In ver-

dünnter Lösung führt nun allerdings z. B. Uebermangansäure Chlor in Chlorsäure über, allein wendet man hier statt des chlorsauren Kaliums Miscelungen derselben mit übermangansaurem Kalium an, so bildet sich Manganheptoxyd, das ebenfalls explosiv ist und sich unter Abscheidung grosser Mengen von Superoxyd bald zersetzt. Auch Zusatz anderweitiger Oxydationsmittel führte zu keinem Resultat. Man könnte, um wenigstens den üblen Geruch zu beseitigen, versucht sein, die entweichenden Gase etwa durch Natronlauge absorbiren zu lassen, doch habe ich damit sehr schlimme Erfahrungen gemacht.

Wie früher angegeben¹⁾, wird das grüne Product vor der Ueberführung in das gelbe ausgewaschen. Man soll jedoch nicht öfters Wasser anwenden, da hierbei auch der scheinbar nicht aufquellende und zu Boden sinkende Theil solche Veränderungen erleidet, dass ein nachheriges Filtriren und Auswaschen der Graphitsäure erschwert wird. Man giesst daher die überstehende Säuremenge ab, bringt das grüne Product in das mehrfache Volumen Wasser und erwärmt nach dem Absetzen und Decantiren 1—2 Mal mit verdünnter Salpetersäure (gleiche Volumen Wasser und Salpetersäure von ungefähr 1.4 spec. Gewicht) oder verdünnter Schwefelsäure (4 Volumen Wasser und 1 Volumen concentrirte Schwefelsäure).

Bei der nunmehr folgenden Behandlung mit Uebermangansäure kann namentlich bei der Untersuchung von Proben, um festzustellen, ob die Oxydation genügend weit vorgeschritten ist, sehr leicht die Täuschung entstehen, dass dieselbe noch nicht beendet sei, obwohl es in Wirklichkeit der Fall ist. Die Uebermangansäure zersetzt sich nämlich beim Erhitzen ziemlich schnell und hat, wenn man zu wenig anwendet, nicht genügend Zeit, in die aus Graph. ceyl. alcohol erhaltenen, etwas grösseren Blättchen einzudringen. Nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd erscheinen dann wohl die feineren derselben gelb, die grösseren sind aber grün geblieben.

Bemerken möchte ich ferner, dass die Anwendung von Salzsäure und Alkohol²⁾ zur Reduction der höheren Manganoxyde sich nicht empfiehlt, da bei längerem Erwärmen mit dieser Mischung leicht nachträglich wiederum Missfärbung der Graphitsäure eintreten kann, offenbar, weil die Oxydationsproducte des Alkohols langsam reducirend wirken.

Wie vorauszusehen war, ist es nicht angezeigt, statt Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure, mit etwas Wasser versetzte Schwefelsäure anzuwenden. Wenn auch die Salpetersäure anscheinend keinen weiteren Antheil an dem Verlaufe der Oxydation nimmt, so entsteht doch bei Weglassung derselben unter Anderem ein wesentlicher Nachtheil dadurch, dass sich das chlorsaure Kalium namentlich.

¹⁾ l. c. S. 1485.

²⁾ l. c. S. 1485.

in der Kälte beim Einröhren leicht zu harten Klümpchen zusammenballt und dann sehr schwer auflöst.

Nach dem Vorstehenden lassen sich nunmehr kleine Mengen von Graphitsäure bequem während einer Vorlesung darstellen, und auch die Gewinnung grosser Quantitäten bereitet keine Schwierigkeiten, denn zur Erreichung des mit Uebermangansäure sofort Graphitsäure liefernden grünen Zwischenproductes ist überhaupt nichts weiter erforderlich, als das Zusammengeben der unmittelbar künstlichen Ausgangsmaterialien, sodass die ungemein mühsame und widerliche Aufgabe nach allen Seiten befriedigend gelöst sein dürfte. Ich bin nun gegenwärtig auch mit Versuchen über das Verhalten verschiedener Graphitarten sowie amorpher Kohle und des Kohlenstoffs gegen diese Oxydationsmischung beschäftigt. Ueber einen Theil meiner bisherigen Versuche über die Graphitsäure selber werde ich in Bälde berichten.

Freising bei München, chem. Laboratorium des kgl. Lyceums.

214. S. Tanatar: Eine neue Bildungsweise der Stickstoffwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung des Chlorstickstoffs auf Hydrazin. Seitdem Hentschel¹⁾ gezeigt hat, dass man eine Benzollösung des Chlorstickstoffs gefahrlos herstellen und handhaben kann, wird wahrscheinlich diese bisher gefährliche und gern vermiedene Verbindung in den Kreis der gebräuchlichen Reagentien treten. — Ich nehme dreimal mehr Benzol, als Hentschel vorschreibt und bekomme also eine 3.3-procentige Lösung von Chlorstickstoff. 30 ccm dieser Lösung habe ich mit der kalten wässrigen Lösung von 1.5 g Hydrazinsulfat im Scheidetrichter unter öfterem Schütteln zwei Stunden zusammenwirken lassen. Hierauf habe ich die wässrige Lösung mit Natronlauge genau neutralisirt, 10 ccm normaler Schwefelsäure zugesetzt und ein Viertel der Flüssigkeit abdestillirt. Das saure Destillat giebt mit Silbernitrat sofort einen weissen Niederschlag, der in Salpetersäure sich vollständig löst. Ein Körnchen des trocknen Salzes explodirt beim Erhitzen sehr heftig. Zweifellos ist es Stickstoffsilber, AgN₃. Die Ausbeute ist aber nur klein: ich habe in zwei Versuchen 5 pCt. und 6.5 pCt. der theoretischen Menge an Stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1434, 2642.

wasserstoffsäure erhalten. Im zweiten Versuch habe ich nach der Reaction die Benzollösung mit 20 ccm Wasser gewaschen; vielleicht ist es diesem Umstände zuzuschreiben, dass dabei die Ausbeute etwas grösser ausfiel. In der Benzollösung bleibt noch viel unveränderter Chlorstickstoff.

Bessere Resultate lassen sich erzielen bei der Einwirkung von Chlorstickstoff auf freies Hydrazin. Ich verfähre wie oben beschrieben, nur mit dem Unterschiede, dass ich von Zeit zu Zeit 10-procentige Natronlauge in kleinen Portionen (3—5 ccm) in den Scheidetrichter gebe, bis die wässrige Lösung dauernd stark alkalisch reagirt. Im Ganzen werden 30—35 ccm Lauge verbraucht. Die Operation dauert unter öfterem Umschütteln $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden. Die wässrige Lösung wird jetzt mit Schwefelsäure neutralisirt und nach Zusatz von 10 ccm normaler Schwefelsäure ein Viertel der Flüssigkeit abdestillirt. Das Destillat enthielt ein Mal keine Salzsäure, ein anderes Mal nur Spuren davon. Acidimetrisch und dem Gewicht des Silbersalzes nach wurde bestimmt, dass die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure 36 pCt. der theoretischen erreichte, auf 1 g Chlorstickstoff gerechnet. Aus der titrirten Säure bekam ich das Silbersalz und bestimmte darin das Silber; gefunden wurden 71.13—71.03 pCt. Silber, während Silbernitrid 71.92 pCt. Silber enthalten soll.

Da bei der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Hydrazin Gase (Stickstoff?) und andere Nebenproducte nicht in auffallender Menge entstehen, so glaube ich, dass die Ausbeuten an Stickstoffwasserstoffsäure beim Arbeiten in grösserem Maassstabe höher ausfallen werden und dass die beschriebene Darstellungsweise dieser höchst interessanten Säure in manchen Fällen gebraucht werden kann. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit (Angelo Angeli) und von Salpetersäure (Sabauejeff) auf Hydrazinsalze entstehen nur kleine Mengen der Stickstoffwasserstoffsäure, nur die Methode von Wislicenus giebt bessere Resultate.

Odessa, $\frac{21. \text{April}}{3. \text{Mai}}$ 1899.

Chemisches Laboratorium der Neurussischen Universität.

215. Joh. Pinnow: Darstellung reiner tertiärer Aniline und tetraalkylierter aromatischer Diamine.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. E. Tauber.)

Erhitzen des Anilinchlorhydrats mit Methylalkohol auf 180° nach Bardy (1886) oder Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat und Methylalkohol auf höhere, allmählich steigende Temperatur nach P. Schoop¹⁾ liefert ein erst durch Fractioniren oder Ausfrierenlassen völlig rein zu erhaltendes Dimethylamin; durch Destillation des Chlor-methylates entsteht sogleich eine reine Base. Kochen mit alkoholischer Natronlauge oder Destillation mit Kali entzieht nach E. Bamberger und R. Müller²⁾ dem Trimethyl- β -naphthylammoniumjodid glatt das Jodmethyl. Für eine Reihe von Körpern, wie aromatische Diamine, sind gemäss besonderen Versuchen beide, für Dimethylamidophenole, Dimethylamidobenzoësäuren die letztere Methode ausgeschlossen. In Betracht käme noch für die Darstellung reiner, zumal nicht destillierbarer, tertiärer Aniline Ersetzen des Halogens durch Hydroxyl mittels feuchten Silberoxyds oder Bleioxyds und Erhitzen der Ammoniumbase³⁾. Umständlichkeit des Verfahrens, bisweilen Oxydation der Base durch das Silberoxyd, auch Abspaltung von Dimethylamin stehen der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Methode entgegen. Im Ueberhitzen mit Ammoniak hat sich ein einfaches Mittel geboten, reine tertiäre Aniline, tetraalkylierte aromatische Diamine, Dimethylamidophenole, Dimethylamidobenzoësäuren u. s. w. aus ihren Halogenalkyladditionsproducten zu gewinnen. Nöthig ist nur zunächst eine möglichst weitgehende Alkylierung und die Entfernung der stets minder reinen tertiären Basen aus der Reaktionsmasse vor der Einwirkung des Ammoniaks.

Bei den diesbezüglichen Versuchen sind auch einige Beobachtungen gemacht worden, die an die Arbeiten von C. A. Bischoff und zumal von Menschutkin erinnern, nach welchen Forschern manche Gruppen je nach ihrer Stellung, wohl auf Grund stereochemischer Verhältnisse, eine vollständige Alkylierung der Basen hindern. So bot die Anlagerung des Halogenalkyls an die tertiären Aniline, in denen eine *o*-Stellung zur Amidogruppe besetzt ist, Schwierigkeiten oder war unter den gewählten Versuchsbedingungen, Erhitzen der halogenwasserstoffsäuren Salze mit Methylalkohol im Druckrohr, undurchführbar. Deshalb mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure den Röhreninhalt einzuengen und nochmals mit Methylalkohol den Rückstand zu erhitzen, erwies sich als unzweckmässig, wenn nicht über-

¹⁾ Chem.-Ztg. 1887, 253.

²⁾ Diese Berichte 22, 1806.

³⁾ Städel und Bauer, diese Berichte 19, 1944.

flüssig. Eher wurde die gleiche Absicht durch einmaliges Erhitzen auf etwas höhere Temperatur erreicht.

Für die Abspaltung des Halogenalkyls mit Ammoniak spielt die Zahl saurer oder basischer Gruppen eine wichtige Rolle, dergestalt, dass für Monamine und Amidocarbonsäuren eine Temperatur von 110–140° genügt. Diamine und Amidophenole müssen über 140°, am besten auf 180–190° erhitzt werden.

Indessen erwies sich die Hoffnung, durch Innehalten niedriger Temperatur zu reinen Monohalogenalkyladditionsproducten der Diamine zu gelangen, gemäss Versuchen mit Benzidin als trügerisch. Zwar wurde vornehmlich Pentamethylbenzidinchlorhydrat gebildet, daneben hatte sich aber bereits auch Tetramethylbenzidin ausgeschieden.

Die Stellung der Gruppen zu einander kommt nicht in Betracht; selbst nicht durch Vertheilen derselben auf verschiedene Benzolringe, z. B. im Benzidin wird die Bedeutung einer zweiten Gruppe aufgehoben. Nichts macht es ferner aus, ob es sich um Benzol- oder Naphtalin-Basen handelt, ob ein Chlor- oder Brom-Derivat vorliegt, während bei der Alkylierung die leichtere Löslichkeit der Benzol- und Chlor-Verbindungen, die niedere Reactionstemperatur der Bromverbindungen mitspricht. Wasser, selbst Salmiaklösung, kann das Ammoniak nicht ersetzen. Die Erhitzungsdauer für die Abspaltung betrage bei 180–190° eine Stunde, bei 130–140° (für Monamine) 2–3 Stunden, wenn man nicht vorzieht, auch im letzten Falle kürzere Zeit auf die höhere Temperatur zu erhitzen. Das Ammoniak geht über in Mono-, Di- und Trimethylamin.

Die Versuche wurden angestellt mit den drei Phenylendiaminen, Benzidin, *o*-Amidophenol, *p*-Amidobenzoësäure und den Naphtylaminen. Verwiesen sei hier noch auf die früher beschriebenen Darstellungen des Dimethylamidomethylazimidobenzols¹⁾, *m*-Tetramethylphenylendiamins und α -Hexamethyltriamidobenzols²⁾, gelegentlich welcher auch die nunmehr zum Abschluss gelangten Versuche angekündigt wurden.

Durch wiederholte Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure zu möglichst weitgehend alkylirten Substanzen zu gelangen, wurde nur noch versucht mit *o*-Phenylendiamin und Benzidin. 15 g *o*-Phenylendiaminchlorhydrat wurden im Rohre mit 23 ccm Methylalkohol (7 Mol.-Gew. auf 1 Mol.-Gew.) 6 Stunden auf 175–185° erhitzt, der Rohrinhalt wurde mit 6.5 ccm Salzsäure von 38 pCt. und wenig Wasser in einen Fractionirkolben gespült, unter Druckverminderung im Wasserbade eingedampft, die stark nach Salzsäure riechende Masse in das Rohr zurückgegeben, mit 11 ccm Methylalkohol nachgespült und nochmals 6 Stunden auf 175–185° erhitzt. Eine beträchtliche

¹⁾ Joh. Pinnow und E. Koch, diese Berichte 30, 2853.

²⁾ Joh. Pinnow und M. Wegner, diese Berichte 30, 3110.

Schicht Chlormethyl hatte sich gebildet, nach dessen Entweichen mit Ammoniak die Base abgeschieden und in Aether aufgenommen wurde; die Lösung färbte sich dunkelblau. Es wurde mit Kali getrocknet, der Aether verjagt, die Base destillirt: 12.3 g vom Sdp. 215—216° (uncorr. wie auch die folgenden Temperaturangaben) bei 759 mm Druck = 90.1 pCt. der Theorie. Irgend nennenswerthe Mengen Penta- oder gar Hexa-Methylproduct konnten sich also nicht gebildet haben; auf Behandlung der ausgeätherten wässrigen Lösung mit Ammoniak wurde demgemäss verzichtet.

0.2721 g Stbst.: 0.7225 g CO₂, 0.2335 g H₂O.

C₁₀H₁₃N₃. Ber. C 78.17, H 9.75.

Gef. » 72.42, » 9.53.

Die Base ist äusserst schwer verbrennlich. Der Siedepunkt stimmt mit dem von O. Fischer¹⁾ am Tetramethyl-*o*-phenylen-diamin beobachteten (215—218° bei 735 mm Druck) überein; leichte Oxydirbarkeit an Licht und Luft unter Schwarzfärbung kann ich dagegen nicht bestätigen. Das frisch destillirt hellgelbe, fast farblose Oel hat sich nun bald 3 Jahre gehalten, und nur etwas dunkler gelb gefärbt, obschon ich es des Oefteren in einem zu einem Drittel gefüllten Gefässe während des Sommers in die Sonne gestellt habe. Eisenchlorid färbt gleichfalls in der Kälte nicht, erst beim Erhitzen tritt Rothfärbung ein. Hierin gleicht also die Substanz dem von St. v. Niementowski²⁾ beschriebenen *a-o*-Tetramethyltoluylendiamin. Es würden sich aber die abweichenden Beobachtungen erklären lassen durch einen — wenn auch äusserst geringen — Wassergehalt der Fischer'schen Base. Scharfes Trocknen ist Vorbedingung für die Haltbarkeit von Diaminen, ja bisweilen von Monaminen. Die Widerstandsfähigkeit des Tetramethylphenyldiamins gegen Oxydationsmittel im Vergleich zum nichtmethylirten Product kann nicht Wunder nehmen, da die Methylgruppe Oxydationsmitteln schwerer zugänglich ist, als der Wasserstoff. Der Geruch der Base endlich erinnert, wie P. Friedländer neuerdings bei ähnlichen Körpern beobachtet, entfernt an Campher, nicht an Dimethylanilin, noch ist er unangenehm fischartig.

Die Werthlosigkeit wiederholten Erhitzens der Salze mit Methylalkohol zeigt deutlicher das Verhalten des Benzidins. 30 g Benzidinchlorhydrat, aus käuflichem Benzidin bereitet, wurden mit 28 ccm Methylalkohol (6 Mol.-Gew.) 10³/₄ Stunden auf 170—179° erhitzt; unter Zuhilfenahme von Salzsäure wurde der Rohrinhalt herausgespült, mit Ammoniak gefällt, gewaschen, das Unlösliche nach dem Trocknen mit kaltem Methylalkohol ausgezogen und das zurückbleibende Tetramethylbenzidinchlormethylat, Tetra- und Trimethylbenzidin von Neuem

¹⁾ Diese Berichte 25, 2838.

²⁾ Diese Berichte 20, 1890.

mit 6 ccm Salzsäure von 1.19 spec. Gew. und 14 ccm Methylalkohol 9 Stunden auf 170–180° erhitzt und dieselbe Operation wiederholt (5½ Stunden, 170–180°). Es fand sich stets viel Chlormethyl im Rohre, doch wurden noch immer 2.85 g in heissem Wasser unlösliche Substanz erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Aceton (Alkohol, der in der Literatur als Krystallisationsmittel vorgeschlagen ist, löst zu schwer) bei 192–193° schmolz, also aus Tetramethylbenzidin bestand, für welches W. Michler und S. Pattinson¹⁾ als Schmelzpunkt 195° angeben. Daneben resultirten 9.8 g in heissem Wasser mässig, in kaltem Wasser schwer lösliches Tetramethylbenzidinchlormethylat vom Schmp. 219° (M. und P. 228°). Ein Theil der in kaltem Wasser leicht löslichen Masse wurde mit Ammoniak 4 Stunden auf 165–170° erhitzt und das ausgeschiedene Tetramethylbenzidin zweimal aus Benzol umkrystallisirt; Schmp. 193–194°; das Product war also reiner, als das zuerst erhaltene.

Demgemäss wurde auf zweimaliges Erhitzen bei den nachstehenden Versuchen verzichtet.

11.4 g *o*-Phenylendiaminbromhydrat und 11.8 ccm Methylalkohol wurden 5½ Stunden auf 162–170° erhitzt; Brommethyl war reichlich vorhanden. Mit Ammoniak wurde die Base abgeschieden, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Kali getrocknet und der Rückstand destillirt: 5.25 g = 76 pCt. der Theorie, Sdp. 215–217°. Die eingeengte wässrige Lösung, mit 3 ccm Ammoniak von 0.91 spec. Gew. 1¼ Stunden auf 182–189° erhitzt, gab nur 0.25 g nicht destillirte Base. Ein Hinausgehen über die zur Methylierung der Bromhydrate nöthige Temperatur (130–155°) hatte also nur zu einer äusserst geringen Menge Pentamethylproduct geführt. Den Widerstand, welcher der Bildung der Ammoniumbase entgegengesetzt wird, lehrt auch folgender Versuch kennen. 3 g Tetramethyl-*o*-phenylendiamin, mit 6.6 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gew. und 3 ccm Methylalkohol 3 Stunden auf 137–147° erhitzt, gaben 2.8 g unveränderte Base wieder. Bei einigen neuen Versuchen mit Chlorhydrat explodirten die Röhren, als die Temperatur auf 182° bzw. 197° gestiegen war.

15.1 g *m*-Phenylendiaminbromhydrat und 15.7 ccm Methylalkohol wurden 3¼ Stunden auf 130–145° und dann 3 Stunden auf 145–155° erhitzt; Mit Ammoniak abgeschieden 1.1 g minder reines Tetramethyl-*m*-phenylendiamin. Die wässrige Lösung wurde filtrirt, da dieselbe von Schmierem durchsetzt war. Dieselben rührten von der Verwendung durch Oxydation schwarz gefärbten Phenylendiamins her, das vor der Ueberführung in das Bromhydrat frisch zu destilliren

¹⁾ Diese Berichte 14, 2163 und 17, 115.

versäumt war. Selbstverständlich konnte nunmehr keine der Theorie nahekommende Ausbeute erwartet werden.

Aus der wässrigen Lösung wurden durch $1\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen mit 10 ccm starken Ammoniaks auf $170-189^\circ$ noch 4.6 g rohe bzw. 3.4 g destillierte Base vom Sdp. 262° gewonnen, Summa 4.5 g = 49 pCt. der Theorie. Aus den folgenden Versuchen seien nur kurz die Zahlen angegeben. 17 g *m*-Phenylendiaminchlorhydrat, 26.5 ccm Methylalkohol, $7\frac{3}{4}$ Stunden, $175-193^\circ$ allmählich ansteigend: 4.75 g Base von der Siedetemperatur $258.5-263.5^\circ$ (Hauptmenge bei 260.5° , also wieder nicht rein); wässrige Lösung erhitzt mit 15 ccm Ammoniak 1 Stunde auf $170-190^\circ$: 7.1 g Base vom Sdp. $262.5-263^\circ$ bei 774 mm Druck, Summa 11.85 g = 77 pCt. der Theorie. P. van Rombourgh¹⁾ giebt als corrigierten Siedepunkt $266-267^\circ$ an.

12 g *p*-Amidodimethylanilinchlorhydrat, 9.5 ccm Methylalkohol, 6 Stunden, $170-198^\circ$; erste Portion 2.5 g vom Sdp. $259-261^\circ$; nach $2\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen der wässrigen Lösung mit 10 ccm Ammoniak auf $186-189^\circ$ erhalten 5.1 g vom Sdp. $260-261^\circ$, also wieder schaffte die Abspaltung das reinere Product; Summa 7.6 g = 81 pCt. der Theorie. Nach Wurster²⁾ siedet Tetramethyl-*p*-phenylendiamin bei 260° (corr.). Es sei hier auf die Bedeutung dieser Base für das Wurster'sche Reagenspapier verwiesen.

5 g *o*-Amidophenolchlorhydrat, 5.5 ccm Methylalkohol, 7 Stunden, $180-186^\circ$: (die Hauptmenge destillierte von $199-200^\circ$), Schmp. $44-44.5^\circ$. $4\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen der wässrigen Lösung mit 2 ccm starken Ammoniaks auf $110-120^\circ$ ergab keine Ausscheidung, dagegen traten geringe Mengen einer aus Ligroin krystallisierenden Substanz auf, als 3 Stunden auf $170-177^\circ$ erhitzt worden war; dieselbe glich auch im Uebrigen völlig dem zuerst erhaltenen Dimethylamidophenol. P. Griess³⁾ hat das *o*-Dimethylamidophenol durch Destillation des Trimethylamidophenolchlorhydrats erhalten, welches letzteres er aus Amidophenolchlorhydrat, Jodmethyl, Holzgeist und concentrirter Kalilauge darstellte; er fand den Schmp. 45° .

26.7 g β -Naphthylaminchlorhydrat, 18 ccm Methylalkohol, $9\frac{1}{4}$ Stunden, $170-180^\circ$: 14.3 g Dimethyl- β -naphthylamin vom Erstarrungspunkte 41° , nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol 9.6 g vom Schmp. $46-47.7^\circ$. $\frac{3}{8}$ der wässrigen Lösung wurden mit 6 ccm Ammoniak gegen 4 Stunden auf $130-140^\circ$ erhitzt. Im Rohre hatten sich grosse Krystallblätter abgeschieden (4.5 g), die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei $46-47^\circ$ schmolzen (2.7 g). Der Rest wurde mit Salmiaklösung 2 Stunden auf $180-190^\circ$ erhitzt. Es resultirte eine in Säuren lösliche und eine in Säuren unlösliche Substanz,

¹⁾ Rec. trav. chim. 7, 3.

²⁾ Diese Berichte 12, 526.

³⁾ Diese Berichte 13, 249.

die beide mit der Zeit zu einem von Schmierem durchsetzten Krystallbrei erstarrten, dunkelbraunroth gefärbt waren und sich nicht umkrystallisiren liessen. Hantzsch¹⁾, welcher die Base durch trockne Destillation des Trimethyl- β -naphthylammoniumhydroxyds erhielt, fand als Schmp. 46°. Auf die Arbeit von E. Bamberger und R. Müller²⁾ ist bereits oben verwiesen; diese Autoren äussern: »Trockne Destillation des Jodids, ohne Zusatz die Zersetzung begünstigender Substanzen, ist wegen mangelhafter Ausbeute nicht rathsam.«

15 g α -Naphthylaminchlorhydrat, 10 ccm Methylalkohol, 6 Stunden, 169–175°: 11.5 g Dimethyl- α -naphthylamin vom Sdp. 271.5°–272° = 80 pCt. der Theorie; beim Vermischen mit Essigsäureanhydrid trat keine Erwärmung ein. 18.7 g α -Naphthylaminchlorhydrat, 12.5 ccm Methylalkohol, 10 Stunden, 170–180°: 13.5 g Dimethyl- α -naphthylamin = 78.5 pCt. der Theorie; nach zweistündigem Erhitzen der wässrigen Lösung mit Ammoniak (4.5 ccm) auf 130° war keine weitere Base zu beobachten, ebensowenig nach der Temperatursteigerung auf 190°. Dass auch das α -Naphthylamin der Bildung der Ammoniumbase Widerstand entgegensetzt, ergibt sich aus nachstehenden Versuchen: 15 g α -Naphthylaminchlorhydrat, 13.5 ccm Methylalkohol, 1 ccm Salzsäure von 1.19 spec. Gew. (zur Verstärkung der Chloromethylbildung), 7 Stunden, 190–200°: 8.3 g Base und 5.5 g rohes α -Naphtol. Abspaltung von Ammoniak oder Aminen aus Anilinen mittels Salzsäure unter Druck ist bereits früher³⁾ beobachtet. 11.3 α -Naphthylaminchlorhydrat, 10 ccm Methylalkohol, 6 Stunden, 200–210°: 6.7 g Base, 2.15 g rohes Naphtol. 5 g Dimethyl- α -naphthylamin, 5.5 ccm Bromwasserstoffsäure von 1.49 spec. Gew., 2.5 ccm Methylalkohol, 3 Stunden, 137–147°: 4.9 g — nicht von Neuendestillirte — Base wieder erhalten.

Dass die ersten Versuche keine Ammoniumbase ergaben, wird zum Theil durch die Spaltung des Trimethyl- α -naphthylammoniumjodids in seine Componenten beim Erhitzen auf 164° erklärt (Lands-hoff). Als Siedepunkt des Dimethyl- α -naphthylamins geben Bamberger und Helwig⁴⁾ 274.5° bei 711 mm (Thermometer im Dampf) an.

16.3 g Benzidinchlorhydrat, 11 ccm Methylalkohol, 6 Stunden, 180–190°. Der Rohrinhalt wurde mit 300 ccm Wasser ausgekocht; nach Zugabe von 8 ccm starken Ammoniaks, unter Zuhilfenahme eines Heisswassertrichters filtrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen; erhalten 4.2 g Tetramethylbenzidin, die, einmal aus Essigester (ca. 160 ccm, von Alkohol wird noch viel mehr gebraucht) um-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2054.

²⁾ Diese Berichte 22, 1306.

³⁾ J. Mayer, diese Berichte 30, 2568; Joh. Pinnow und M. Wegner, diese Berichte 30, 3110.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 1315.

Krystallisirt, bei 192.5—193.5° schmolzen (2 g). Das wässrige Filtrat gab nach dem Einengen auf ca. 40 ccm 4.9 g Pentamethylbenzidinchlorhydrat, aus denen durch einstündiges Erhitzen mit 2.5 ccm Ammoniak auf 180—185° 3.6 g Tetramethylbenzidin sich gewinnen liessen, unkristallisirt 2.15 g vom Schmp. 193.5—194.5°, also wieder reiner, als die zuerst erhaltene Masse. Aus der weiter eingengten wässrigen Lösung scheiden sich beim vierstündigen Erhitzen mit 3 ccm Ammoniak auf 110—120° nur 0.9 g ab. Diese wurden nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol mit Wasser ausgekocht; es hinterblieb etwas Tetramethylbenzidin. Das in heissem Wasser Lösliche zeigte nunmehr den Schmelzpunkt 215—218°, bestand also wohl aus Pentamethylbenzidinchlorhydrat; zu weiteren Versuchen reichte seine Menge nicht aus. Bewiesen ist durch den letzten Versuch, dass bereits bei Temperaturen wenig über 100° sich die Tetraalkylderivate auszuscheiden beginnen und eine leichte Darstellung der Zwischenproducte nicht gegeben ist.

p-Dimethylamidobenzoësäure wird erhalten nach Michler¹⁾ durch Kochen von Amidobenzoësäure mit Kalihydrat (3 Mol.), Jodmethyl (2 Mol.) und Holzgeist oder durch Verseifen des Nitrils mit alkoholischer Kalilauge. Will man das Dimethyl-*p*-toluidin zur Dimethylamidobenzoësäure oxydiren, so muss vorher die Dimethylamidogruppe beispielsweise durch Addition von Chlormethyl vor Oxydation geschützt werden; nachher ist das Chlormethyl wieder durch Ueberhitzen mit Ammoniak zu entfernen. Diese Addition gelingt beim Arbeiten mit Salzsäure und Methylalkohol nur unvollständig, ob man auf 190—200° oder gar auf 210—220° erhitzt; ceteris paribus wird mit Barythydrat aus der Reaktionsmasse die gleiche Menge secundärer und tertiärer Base abgeschieden.

No.	<i>p</i> -Toluidinchlorh. in g	Methylalkoh. ccm	Dauer des Erhitzens	Temperatur	nicht dest.	erhalten destill.	Dimethyltoluidin pCt. der Theorie bezw. auf Chlorh.
I	10	10	4½ St.	190—200°	6.1 g	5.6 g	61
II	15	15	5½ St.	200—215°	9.25 g	7.8 g	61.7
III	20.6	20.6	3½ und 2½ St.	200-10 210-20	12.45 g	11.1 g	60.4

Das Dimethyltoluidin war nicht rein, es siedete nicht einheitlich. Bei der Abscheidung wurde das Dimethyltoluidin sofort in Aether aufgenommen; dass die Fällung beendet ist, erkennt man am Ausbleiben einer Trübung auf neuen Barytzusatz, theils am Farbensschlag. Der geringe Barytüberschuss wird heiss durch Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte 9, 401.

säure entfernt, zum Filtrate wenig mehr, als die zur Fällung des Baryums nöthige Menge Schwefelsäure gegeben und, wenn die Lösung baryumfrei befunden ist, eingedampft und endlich nach dem Aufnehmen mit Wasser mit wenig Soda etwaige freie Säure abgestumpft. Zur Oxydation wird Permanganat in Portionen von 0.1 g in der Hitze zugegeben (selbst bei mittlerer Temperatur tritt keine Reaction ein) und mit dem neuen Zusatz bis zur Entfärbung der Lösung gewartet. Wie aus Nachstehendem erhellt, ist die Oxydation keine glatte.

Versuch I. Nach Zufügen von 4.5 g Permanganat wurde filtrirt, eingedampft, Chlorkalium grösstentheils mit Alkohol gefällt, der Alkohol verjagt und der Rückstand mit 5 ccm starken Ammoniaks 3 Stunden auf 114—116° erhitzt. Abgeschieden hatten sich 0.28 g Oel (Dimethyltoluidin, wie in Versuch III bewiesen wird); nach dem Einengen wurden 0.3 g Dimethylamidobenzoësäure mit Essigsäure gefällt, die nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 232—240° schmolzen. Das essigsäure Filtrat, nach dem Verjagen der freien Säure nochmals mit Ammoniak erhitzt und zwar 1 $\frac{3}{4}$ Stunden auf 142—147°, gab 0.9 g Oel und 0.28 g rohe Säure.

Versuch III (Versuch II verunglückte). 10.3 g Permanganat wurden zugefügt in 14 Stunden; das Filtrat wurde mit Salzsäure eingedampft und die Fällung mit Alkohol wiederholt. 1 $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen mit 8 ccm Ammoniak auf 180—183° lieferte 2.7 g rohe Säure, die nach dem Umkrystallisiren bei 238—239° constant schmolz, und 1.35 g Oel vom Sdp. 205—209°. Michler giebt als Schmelzpunkt 235° an.

0.1972 g Sbst.: 15.5 ccm N (22.3°, 738.75 mm).

$C_8H_{11}NO_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.63.

Neues Erhitzen mit Ammoniak (5 ccm, 1 Stunde, 151—152°) brachte nur noch 0.3 g rohe Säure und 1.5 g Oel, von welchem der grössere Theil zwischen 203—207° überging; im Kolben verblieb eine alsbald krystallinisch erstarrende Masse, die unter Bildung blauer Schlieren und schliesslich einer grünen Lösung in Eisessig einging, vielleicht Tetramethyldiamidodibenzyl. Aus dem Oel wurde mit Natriumnitrit und starker Salzsäure ein aus Methylalkohol krystallisirender Körper erhalten, der bei 49—50.5° schmolz und die Nitroso-reaction gab, also Tolylmethylnitrosamin. Auch der Geruch deutete auf ein Nitrosamin hin. Das Oel war demgemäss Dimethyltoluidin, zurückgebildet aus nicht oxydirter Ammoniumbase; Dimethylanilin war aus der Dimethylamidobenzoësäure durch Kohlensäureabspaltung nicht entstanden. Die Carboxylgruppe übt auf die Abspaltung des Halogenalkyls nach Vorstehendem keinen hemmenden Einfluss aus wie die Amidogruppe und Hydroxyl.

Jena. Chemisches Laboratorium.

216. Edgar Wedekind: Ueber die Krystallformen des Piperidinbromhydrats und des Allylmethylanilinpicrats¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Gelegentlich meiner Beobachtungen über das »Piperidiniumessigsäureoxyhydrat«²⁾, welches ähnlich dem Propyl-äthyl-piperidiniumbromid in enantiomorphen Formen krystallisirt, sprach ich die Vermuthung aus, dass auch andere Piperidinabkömmlinge Neigung zeigen, in der angegebenen Art zu krystallisiren. So machte es eine kurze Literaturangabe über die Krystallform³⁾ des Piperidinbromhydrats wahrscheinlich, dass auch dieses sich wie das Natriumbromhydrat verhalte; Hr. Dr. A. Fock hatte auf meine Bitte wiederum die Freundlichkeit, Messungen an wohlausgebildeten Krystallen des bromwasserstoffsäuren Piperidins vorzunehmen. Das Ergebniss derselben war folgendes:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.496 : 1 : 1.5282.$$

Beobachtete Formen: $b = \{010\} \infty \tilde{P} \infty$, $a = \{100\} \infty \bar{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$
und $q = \{011\} \tilde{P} \infty$.

Die farblosen Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis zu 10 mm lang und 4 mm dick. Von den Formen der Prismenzone herrschen die Pinakoide vor, während das Prisma mehr zurücktritt und schlecht spiegelnde Flächen zeigt, sodass die Messungsergebnisse bis zu $\frac{1}{2}^\circ$ fehlerhaft sein können.

	Beobachtet	Berechnet
$a : m = (100) : (110) = 26^\circ 28'$	—
$b : q = (010) : (011) = 83^\circ 12'$	—
$m : q = (110) : (011) = 67^\circ 41'$	68° 10'

Spaltbarkeit vollkommen nach $a \{100\}$. Ebene der optischen Axen
 $= b \{010\}$. Erste Mittellinie = Axe a.

$2E = \text{ca. } 35^\circ$ für Na-Licht in Luft (nach Schätzung).

$2E = 22^\circ 10'$ » » » Glas (Fuess-Adam'scher Apparat).

Dispersion der Axen sehr stark $e < v$.

Der Winkel der optischen Axen für rothes und blaues Licht dürfte etwa um 10° differiren.

Anzeichen für Hemiëdrie oder Hemimorphie liegen nicht vor.

¹⁾ Vierte Mittheilung über das fünfwerthige Stickstoffatom.

²⁾ Diese Berichte 32, 722–728.

³⁾ Diese Berichte 31, 2841: »Das Piperidinbromhydrat stellt oblonge Tafeln des rhombischen Systems dar: Combination zweier Pinakoide mit einem Prisma. Die polaren Flächen sind nicht gut entwickelt, zeigen aber wahrscheinlich Hemiëdrie an . . .« (Doss).

Nach diesem Ergebnis werden enantiomorph krystallisierende Piperidinderivate wohl nur unter den quaternären Salzen bezw. unter den Ammoniumsäuren zu suchen sein; dass aber vollständig asymmetrische Ammoniumverbindungen nicht selten hemiëdrische Flächen zeigen, habe ich in meinen früheren Mittheilungen an einigen Beispielen (β -Benzylallylmethylphenylammoniumbromid und Methyläthylallylphenylammoniumjodid) gezeigt. Dieselben seien nachträglich noch durch krystallographische Daten über das ebenfalls hemiëdrisch

krystallisierende Methylallylanilinpikrat, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{N} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$,

ergänzt; Hr. Dr. Fock theilt darüber Folgendes mit:

Krystalssystem: monoklin, hemiëdrisch.

$a : b : c = 1.3972 : 1 : 1.7437$.

$\beta = 74^\circ 27'$.

Beobachtete Formen: $a = \{100\} \infty P \infty$, $b = \{010\} \infty P \infty$, $p = \{111\} - P$,
 $o = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\} + P$, $n = \{210\} \infty P 2$ und $s = \{101\} - P \infty$.

Die gelblich gefärbten, etwas trüben Krystalle sind meist nach der Verticalaxe verlängert, bis zu 7 mm lang und $1\frac{1}{2}$ mm dick und vielfach von skelettartiger Ausbildung. Einzelne Individuen sind auch wohl tafelförmig nach $b \{010\}$. Von den angegebenen Formen sind $p \{111\}$ und $o \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ stets nur an der vorderen Seite vorhanden, sodass mit Bestimmtheit auf Hemiëdrie geschlossen werden kann. Das Prisma $n \{210\}$, welches meist schlecht spiegelnde Flächen zeigt, tritt dagegen bisweilen auch auf der hinteren Seite auf, die sonst in der Regel allein das Pinakoid $a \{\bar{1}00\}$ aufweist.

	Beobachtet	Berechnet
$a : p = (\bar{1}00) : (111) = 128^\circ 3'$	—
$a : o = (\bar{1}00) : (1\bar{1}\bar{1}) = 116^\circ 50'$	—
$p : o = (111) : (1\bar{1}\bar{1}) = 50^\circ 48'$	—
$b : p = (010) : (111) = 47^\circ 2'$	$46^\circ 55'$
$b : o = (010) : (1\bar{1}\bar{1}) = 39^\circ 12'$	$39^\circ 17'$
$a : n = (\bar{1}00) : (210) = 33^\circ 50'$	$33^\circ 56\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $a \{\bar{1}00\}$. Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene. Durch $a \{\bar{1}00\}$ treten beide optischen Axen aus, und zwar eine angenähert normal, die andere am Rande des Gesichtsfeldes. Nähere Bestimmungen bei der Unvollkommenheit des Materials nicht möglich.

Das kürzlich¹⁾ schon erwähnte Allylmethylanilinpikrat wird durch langsame Krystallisation aus viel Alkohol in den oben beschriebenen

¹⁾ Diese Berichte 32, 525.

Krystallen gewonnen; es schmilzt bei $91-92^{\circ}$ und ist nach einmaliger Krystallisation analysenrein.

0.1078 g Sbst.; 13.4 com N (23° , 774 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O_7$. Ber. N 14.62. Gef. N 14.27.

Schliesslich möchte ich auf die Bemerkungen, welche Hr. Ossian Aschan in seiner letzten Publication¹⁾ an meine Auffassung der Asymmetrie des Piperidinringes knüpft, kurz erwidern. Ich habe in meinen bisherigen Mittheilungen über asymmetrischen Stickstoff hauptsächlich solche Ammoniumverbindung in Betracht gezogen, welche vollständig asymmetrisch sind, d. h. solche, in welchen alle fünf Valenzen durch unter sich verschiedene Radicale besetzt sind; es bedurfte daher eines äusserlichen Grundes, um Piperidiniumsalze in die Reihe der asymmetrischen Verbindungen aufnehmen zu können.

Ich hatte daher ursprünglich ein Asymmetrie-Moment in der Thatsache gesucht, dass der Piperidinring — am Modell betrachtet — nicht in einer Ebene²⁾ liegt; dass die Asymmetrie aber nur eine scheinbare war, hat das Ausbleiben von Stereoisomerie bei Piperidiniumsalzen, selbst wenn unter Ausschluss von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln gearbeitet wurde, bewiesen.

Dass man schliesslich den asymmetrischen Stickstoff nicht in jeder Beziehung mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom vergleichen kann, lehren die neuerdings beobachteten Fälle von stabilen, inactiven Stereoisomeren mit einem asymmetrischen Stickstoffatom, sowie die negativen Versuche zur Spaltung in optisch-active Componenten.

Ich hoffe für die zuletzt ausgesprochene Anschauung demnächst auch Beweise auf physico-chemischer Grundlage erbringen zu können.

217. Edgar Wedekind: Ueber die Oximirungsproducte des Santonsäuremethylesters und deren optisches Verhalten.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Gelegentlich einiger Versuche, welche Hr. K. Schilling auf meine Veranlassung anstellte, um Aluminiumamalgam als Reductionsmittel für Oxime der Santoninreihe zu verwenden³⁾, ergab sich ein merkwürdiges Verhalten des Santonsäuremethylesters gegen Hydroxylamin.

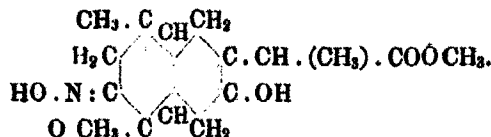
¹⁾ Diese Berichte 32, 525.

²⁾ Diese Berichte 32, 723; cf. die räumliche Lagerung des analogen Piperazinringes. C. A. Bischoff, Handbuch der Stereochemie, S. 109.

³⁾ cf. u. A. Gazz. chim. 22 [1], 3 und [1], 191.

Es bildeten sich nämlich stets in wechselnden Mengen zwei stickstoffhaltige Condensationsproducte, welche sich durch fractionirte Krystallisation von einander trennen liessen und sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystall-Habitus und besonders durch das optische Drehungsvermögen von einander unterschieden.

Das eine Product (α), welches grosse Krystalle von tetraëdrischem Habitus darstellt und stets in überwiegender Menge entsteht, ist zweifellos das normale Oxim des Santonsäuremethylesters:



Der zweite (β), in feinen Nadeln krystallisirende Körper verhält sich ebenfalls wie ein Oxim, lieferte aber bei der Analyse Zahlen, welche auf einen Gehalt von einem Molekül Krystallwasser hinweisen; letzteres liess sich aber nicht direct bestimmen, da die Substanz bei der zur Austreibung des Krystallwassers erforderlichen Temperatur sich zu zersetzen beginnt. Es bedarf daher noch weiterer Versuche, um die gleiche chemische Zusammensetzung der beiden Oxime mit Sicherheit zu beweisen.

Dass die Oximierung von Santonsäureestern nicht immer glatt verläuft, hat schon Francesconi¹⁾ gelegentlich der Beschreibung des Santonsäureäthylesteroxims erwähnt; das von ihm gewonnene Nebenproduct hat annähernd die Zusammensetzung des Oxims der Santonsäure, aber nicht dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Von besonderem Interesse ist die Thatsache, dass die beiden Oxime entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen: das α -Oxim hat in Alkohol $[\alpha]_D = -40.6^\circ$, also dasselbe Drehungsvorzeichen wie der angewandte Santonsäuremethylester ($[\alpha]_D = -52.33^\circ$), das β -Oxim hat $[\alpha]_D$ in Alkohol $= +18.15^\circ$.

Die anfängliche Annahme, dass es sich hier um stereoisomere Oxime im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie handle, etwa analog den von Knoevenagel²⁾ aufgefundenen stereoisomeren Oximen in der hydroaromatischen Reihe, liess sich nicht halten, da es bisher weder gelang, dieselben in einander überzuführen, noch durch Rückwärtsspaltung auf dasselbe Keton zu beziehen.

¹⁾ Gazz. chim. 22 [1], 189.

²⁾ Diese Berichte 13, 2210.

³⁾ Diese Berichte 31, 2465—2474. Oxime des Methylphenylcyclohexons. Vergl. auch Wallach, Ann. d. Chem. 276, 296; 277, 154; 278, 308; 296, 120.

Man ist also zu der Annahme gezwungen, dass das stets im Ueberschuss angewandte Hydroxylamin ausser seiner rein chemischen noch eine energetische Wirkung ausübt, d. h. dass es eine theilweise Umlagerung¹⁾ des Ketonesters hervorruft, worauf die Oximierung des neugebildeten Productes erfolgt. Dem nadelförmigen Oxim muss demnach ein neues Keton zu Grunde liegen, welches ein dem ursprünglichen entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzt.

Da die Untersuchung aus äusseren Gründen vorläufig abgebrochen werden muss, so seien die bisherigen experimentellen Resultate hier kurz mitgetheilt.

Verhalten des Santoninoxims gegen Aluminiumamalgam und beim Schmelzen.

7 g Santoninoxim, Schmp. 216–217°, werden in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Aluminiumamalgam versetzt und bis zur kräftigen Wasserstoffentwicklung tropfenweise mit Wasser versetzt. Nach 12-stündigem Stehen wird filtrirt und das Filtrat bei niederer Temperatur zur Trockne verdampft: der Rückstand ist ein nicht krystallisirbarer Syrup, der nach einiger Zeit völlig erhärtet und den Schmp. 180° zeigt. (Santoninamin schmilzt bei 96°).

10 g Santoninoxim wurden einige Zeit in einem Oelbad über den Schmelzpunkt bei ca. 220° geschmolzen, bis die anfängliche Gasentwicklung nachgelassen hat. Die Schmelze wird in Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt, mit Wasser gefällt und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen, fast farblosen Blättchen sind stickstofffrei und zeigen den Schmp. 171–172° (Santonin Schmp. 169–170°).

Die erhaltenen analytischen Daten stimmen gut auf Santonin:

$C_{15}H_{18}O_3$. Ber. C 73.18, H 7.32.
Gef. » 73.11, 72.76, » 7.49, 7.73.

Die Zersetzung erfolgt demnach unter Mitwirkung des einen Moleküls Krystallwasser im Santoninoxim und unter Abspaltung von Hydroxylamin.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Santonsäuremethylester.

Der erforderliche Methylester wurde durch Esterificirung von methylalkoholischer Santonsäure mittels Salzsäuregas dargestellt, und zwar wurden aus je 15 g Säure 12.3 g Rohester bzw. 8.7 g reiner Ester²⁾ vom Schmp. 86° gewonnen.

¹⁾ Auf Grund der Francesconi'schen Formel enthält die Santonsäure fünf asymmetrische Kohlenstoffatome.

²⁾ Jahresbericht für Chemie 1876, 618.

20 g Methyl ester werden in 300 ccm Alkohol gelöst und mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat unter Zugabe von 20 g Kreide auf dem Wasserbade bei 75° etwa 6 Stunden erwärmt. Darauf wird filtrirt und die alkoholische Lösung in das vierfache Volumen Wasser gegossen, wobei sich eine zähe Masse an den Wandungen des Gefässes absetzt. Das Ganze wurde wiederholt ausgeföhrt, der ätherische Extract stark eingeengt und unter Zugabe von Alkohol zur Krystallisation gestellt. Es krystallisirte zuerst das normale (α) Oxim in charakteristischen, durchsichtigen Tetraëdern aus: aus der Mutterlauge schieden sich nach einiger Zeit noch einige Tetraëder sowie ein zäher Syrup aus. Letzterer wurde von den Krystallen getrennt, in viel Alkohol-Aether gelöst und sich selbst überlassen: es krystallisirte jetzt fast ausschliesslich feine, voluminöse Nadeln des β -Oxims. Die also getrennten Producte wurden für sich aus Alkohol-Aether bzw. aus verdünntem Alkohol bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt und zur Analyse bei 100° getrocknet. Aus 20 g Methyl ester wurde an reinen Einwirkungsproducten erhalten: α -Oxim 6–7 g, β -Oxim 1–2 g.

Das tetraëdrische α -Oxim¹⁾ ist wasserfrei und schmilzt bei 158–159° zu einer wasserklaren Flüssigkeit.

$C_{10}H_{23}O_4N$. Ber. C 65.52, H 7.84, N 4.77.

Gef. » 65.88, » 7.88, » 5.15.

$[\alpha]_D^{20}$ in 1.5-procentiger alkoholischer Lösung im 2 dm-Rohr = – 40.66°.

Das nadelförmige β -Oxim schmilzt bei 193–194° und scheint ein Molekül Wasser²⁾ zu binden:

$C_{10}H_{23}O_4N + H_2O$. Ber. C 61.73, H 8.38, N 4.5.

Gef. » 61.66, » 7.88, » 4.81.

$[\alpha]_D^{20}$ in 0.826-procentiger alkoholischer Lösung im 2 dm-Rohr = + 18.15°.

In Chloroformlösung ist die Drehungsgrösse des β -Oxims etwas geringer, als in Alkohol; das β -Oxim ist schwerer löslich in Alkohol, als das α -Oxim.

Spaltungsversuche

mittels verdünnter Schwefelsäure ergaben, dass durchweg nur Verseifung ohne Abspaltung der Oximidogruppe eintrat³⁾; es ergaben sich aber interessante Unterschiede in Bezug auf Vorzeichen und Grösse der Drehung in den Reactionsproducten.

¹⁾ Das Oxim des Santonsäureäthylesters schmilzt bei 126–127° und hat $[\alpha]_D = -36.5$.

²⁾ Bei längerem Erwärmen auf 120–130° lässt sich Wasserabspaltung unter gleichzeitiger Zersetzung und Braunfärbung beobachten.

³⁾ Santonsäuremethyl ester scheint beim Kochen mit Salzsäure gebildet zu werden.

0.5 g α -Oxim ($[\alpha]_D = -40.66^\circ$) wurden mit etwa 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser bis zur vollkommenen Lösung (ca. $\frac{1}{2}$ Std.) gekocht, die Mineralsäure neutralisirt und ausgeföhert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers erhält man einen Syrup, der als solcher gewogen, in Alkohol gelöst und polarisirt wurde. Die Probe erwies sich als inactiv. Als darauf 0.76 g α -Oxim in derselben Weise behandelt, aber $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht wurden, war bereits theilweise Inversion eingetreten: $[\alpha]_D = +21.62^\circ$ (7.6-procentige Lösung).

Nach 3-stündigem Kochen zeigten 0.4 g α -Oxim: $[\alpha]_D = +42.5^\circ$ (1.6-procentige Lösung).

Nach 3-stündigem Kochen zeigten 0.72 g α -Oxim: $[\alpha]_D = +41.6^\circ$ (7.2-procentige Lösung).

Nach 3-stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte also fast gleicher, aber entgegengesetzter Drehwerth beobachtet werden.

In einem Falle gelang es, aus dem syrupösen Reactionsproduct einen festen Körper vom Schmp. 184° (Schmelzpunkt des Santonsäureoxims = $186-187^\circ$)¹⁾ zu isoliren.

Als das β -Oxim in analoger Weise mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, trat nach kurzer Zeit völlige Lösung ein; als letztere ohne Weiteres im Polarisationsapparat untersucht wurde, ergab sich, dass eine bedeutende Steigerung des Drehwerthes ohne Inversion eingetreten war: $[\alpha]_D = \text{ca. } +72^\circ$ (β -Oxim = $+18.15^\circ$). Wegen Mangel an Material konnten die neu gebildeten Körper bisher nicht isolirt werden.

218. A. Ladenburg und C. Krügel: Ueber die specifischen Gewichte einiger verflüssigter Gase.

(Eingeg. am 9. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhöffer.)

Unter einem ähnlichen Titel haben wir vor Kurzem Mittheilung gemacht über die spec. Gewichte der flüssigen Luft, des flüssigen Sauerstoffs und flüssigen Aethylens, die wir mit Hilfe eines Glaskörpers bestimmt hatten²⁾.

Bald darauf machte uns Prof. Dewar aufmerksam, dass er schon vor einigen Jahren derartige Versuche ausgeführt und beschrieben habe, und war so freundlich, uns einen Separatabdruck der betr. Abhandlung zuzusenden, wofür wir ihm auch hier unsern Dank sagen³⁾.

¹⁾ Gazz. chim. 22 [1], 187 $[\alpha]_D = -64.9^\circ$.

²⁾ Diese Berichte 32, 46. ³⁾ Royal Instit., 27. März 1896.

Aus Dewar's Mittheilung geht hervor, dass er bereits das spec. Gewicht verflüssigter Gase (namentlich des Sauerstoffs) durch Senkkörper von Metallen bestimmt hat und dass seine Resultate nicht unwesentlich von den unsern abweichen. Wir haben deshalb beschlossen, unsere Versuche nochmals zu wiederholen, und zwar haben wir diesmal als Senkkörper Silber gewählt, dessen Ausdehnungscoefficient wir übereinstimmend mit Dewar (nach Fizeau's Versuchen) zu 0.00005185 angenommen haben.

Für die Dichte des Sauerstoffs bei seinem Siedepunkt fanden wir jetzt die Zahl $d = 1.184$, während Dewar als Mittel aus vielen Versuchen

$$d = 1.1375$$

angeibt, welche Resultate nahe übereinstimmen.

Wir haben deshalb jetzt auch die Dichtigkeiten von siedender flüssiger Luft verschiedener Zusammensetzung von Neuem bestimmt und folgende Werthe erhalten:

$$d_1 = 1.015 \text{ bei } 53.6 \text{ pCt. O,}$$

$$d_2 = 1.068 \text{ bei } 72.15 \text{ pCt. O,}$$

$$d_3 = 1.133 \text{ bei } 94.4 \text{ pCt. O.}$$

Diese Werthe genügen einer Gleichung

$$d = a + b x,$$

wo x den Procentgehalt an Sauerstoff bedeutet. Die 2 Constanten a und b lassen sich aus den Werthen für d_1 und d_3 berechnen zu

$$a = 0.86,$$

$$b = 0.00289.$$

Setzt man dann in die Gleichung

$$d = 0.86 + 0.00289 x,$$

$$x = 72.15,$$

so findet man

$$d_2 = 1.068$$

genau mit der Beobachtung übereinstimmend. Daraus geht hervor, dass, soweit die Beobachtungen reichen, die Dichte der flüssigen Luft, sich dem Procentgehalt an O proportional ändert.

Da die Beobachtungen sich so eng an die Gleichung anschliessen, so haben wir geglaubt, diese auch extrapoliren zu dürfen. So findet man die Dichte gewöhnlicher Luft mit 20.9 pCt. O zu 0.92, andererseits die Dichte von reinem flüssigem Sauerstoff zu 1.149, was mit den oben gefundenen Resultaten insofern nicht schlecht stimmt, als der Lufrückstand Kohlendioxyd, Krypton etc. enthält, welche ihn schwerer als Sauerstoff machen müssen.

Andererseits kann man die obige Gleichung auch benutzen, um aus dem spec. Gewicht der flüssigen Luft den Procentgehalt an Sauerstoff zu bestimmen. So haben wir durch Wägung einer versilberten

Dewar'schen Flasche, die beiläufig 1200 ccm fasste, mit flüssiger Luft und mit Wasser von 4° (bis zu einer bestimmten Marke) das spec. Gewicht derselben zu 0.9673 gefunden. Dieselbe enthielt daher 37.13 pCt. O.

Schliesslich kann man, die Richtigkeit obiger Gleichung vorausgesetzt, nachweisen, dass flüssiger Sauerstoff und flüssiger Stickstoff sich fast ohne Volumänderung mischen, sich also nahezu wie Gase verhalten.

Bekanntlich gilt für ein Gasgemenge die Gleichung

$$d = d_1 + \frac{x}{100} (d_2 - d_1),$$

wo d die Dichtigkeit des Gasgemenges, d_1 und d_2 die Dichtigkeiten der Componenten und x den Volum-Procentsgehalt an dem Gase 2 in dem Gemenge bedeutet. Diese Gleichung geht in die oben angegebene über, wenn gesetzt wird:

$$\begin{aligned} a &= d_1, \\ b &= \frac{d_2 - d_1}{100}; \end{aligned}$$

$a = 0.86$ bedeutet also jetzt die Dichte des flüssigen Stickstoffes und diese Berechnung stimmt mit den Beobachtungen von Olsewski (0.859—0.905) ziemlich überein.

Ferner ist

$$\frac{d_1 - d_1}{100} = \frac{1.137 - 0.86}{100} = 0.00277.$$

Oben fanden wir für $b = 0.00289$. Auch hier ist die Uebereinstimmung (mit einem Fehler von etwa 4.5 pCt.) keine schlechte, wenn man die complexe Zusammensetzung der Luft in Rechnung zieht.

Wir haben schliesslich die Dichtigkeit des flüssigen Aethylens bestimmt und dabei die Zahl 0.6095 gefunden.

Vergleicht man diese jetzt gefundenen Dichtigkeitszahlen mit den von uns früher (l. c.) angegebenen, so sieht man, dass die früher gefundenen durchgängig um etwa 3 pCt. niedriger sind, als die jetzt gefundenen Zahlen. Dabei ist die Methode ganz dieselbe geblieben, und nur statt des Senkkörpers aus Silber ein solcher aus Glas verwendet worden. Da die Fehler ziemlich gross sind und alle nach einer Seite liegen, so ist es wahrscheinlich, dass sie von einer constanten störenden Ursache herrühren, und wir haben geglaubt, diese in dem Glase suchen zu müssen, d. h. wir haben geglaubt, annehmen zu sollen, dass der Ausdehnungscoefficient des Glases bei niederen Temperaturen ein wesentlich anderer ist, als bei mittleren Temperaturen, bei denen er zu etwa 0.000024 gefunden wurde.

Wir beschlossen deshalb, den Ausdehnungscoefficienten des Glases bis zum Siedepunkt der flüssigen Luft wenigstens annähernd zu bestimmen, um die Grössenordnung desselben festzustellen. Es bot sich

dazu ein einfaches Mittel, wenn man den Ausdehnungscoefficienten des Silbers als richtig bestimmt voraussetzte. Man braucht dann nur möglichst rasch hinter einander das spec. Gewicht flüssiger Luft durch den Senkkörper von Silber und von Glas zu bestimmen. In Wirklichkeit wurde zunächst der silberne Senkkörper, dann einer aus gewöhnlichem Glas, dann ein solcher aus Jenenser Glas und schließlich nochmals der aus Silber gewogen. Das spec. Gewicht der Luft ergab sich durch die 2 Bestimmungen mit Silber zu

$$d_1 = 1.119 \text{ und } d_2 = 1.124.$$

Im Mittel also

$$d = 1.1215.$$

Daraus lässt sich nun mittels der Formel

$$1 - \alpha t = \frac{G_1}{G_w d},$$

worin G_1 der Gewichtsverlust des Senkkörpers in flüssiger Luft, G_w der in Wasser von 4° , t die Temperaturdifferenz beider Wägungen bedeutet, α der Ausdehnungscoefficient des Glases berechnen. Derselbe wurde so gefunden für gewöhnliches Glas zu 0.00003104, für Jenenser Glas zu 0.00001822, also von den älteren Angaben nicht wesentlich verschieden.

Die Differenzen unserer früheren Bestimmungen den neueren gegenüber finden dadurch keine Erklärung.

219. Arnold H. Peter: Zur Darstellung gemischter Aether.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Zu den Untersuchungen, welche das Verständniss über Reactionen der organischen Chemie in ihrem Entwicklungsstadium in bahnbrechender Weise erweiterten, gehören diejenigen von Williamson¹⁾ aus den Jahren 1851 und 1852 über die Bildung einfacher und gemischter Aether aus Alkoholen. Noch heute werden diese Untersuchungen als grundlegend betrachtet, wie z. B. die Einleitung über das Capitel »Aether« in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie zeigt. Schon im Jahre 1858 erschien eine Publication von Guthrie²⁾, welche die Richtigkeit der Angaben von Williamson in Zweifel zog, soweit es die Bildung von Aethylamyläther³⁾ betraf aus Aethylalkohol und Amylalkohol bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Direct als unrichtig wurden die Angaben von Williamson hingestellt durch die Publication von Norton und Prescott³⁾, in-

¹⁾ Ann. d. Chem. 77, 37; 81, 78.

²⁾ Ann. d. Chem. 103, 87.

³⁾ American chemical Journal 6, 244.

dem dieselben, entgegen den Angaben Williamson's, keinen Methylamyläther darstellen konnten aus Methylalkohol und Amylalkohol bei der Einwirkung von Schwefelsäure. Die beiden Chemiker geben an, dass die gemischten Aether aus den Alkoholen bei der Einwirkung der Schwefelsäure sich bildeten, so lange der eine der Alkohole in seinem Kohlenstoffgehalt C_7 nicht überschreite. In einem kürzlich entstandenen Patentprocess (Interference) handelte es sich um die Verwendung der gemischten Aether zur Herstellung von Pyroxylinlösungen. Die eine Partei behauptete, gemischte Aether verwendet zu haben, speciell Aethylamyläther, indem dieselben nach dem Verfahren, das Williamson beschrieb, hergestellt worden waren. Die andere Partei erklärte, dass Aethylamyläther nach Williamson gar nicht herzustellen wäre, wie deren eigene Untersuchungen und diejenigen von Guthrie, ferner Norton und Prescott, dargethan hätten. Von der erstern Partei als Experte angerufen, die Williamson'schen Arbeiten nachzuprüfen, gestatte ich mir, die Details der Untersuchung in Kürze wiederzugeben, was bei dem tiefen Interesse, das die Williamson'schen Angaben seiner Zeit wachriefen und heute noch verdienen, wohl angebracht erscheinen mag.

Darstellung von Aethylamyläther.

Von einem Gemisch, das zu 500 g aus Amylalkohol (Siedepunkt $132-133^\circ$) und aus Aethylalkohol (95-proc.) bestand, wurden 300 g mit 300 g Schwefelsäure (85 pCt. H_2SO_4) gemischt und auf 135° erhitzt. Die Destillation begann bei 120° . Die Temperatur des Aetherificationsgemisches wurde bei $135-140^\circ$ gehalten, während der Rest des Alkoholgemisches langsam nachgegeben wurde. Das Destillat blieb farblos bis an's Ende, und die Entwicklung von schwefliger Säure war gering. Das Destillat wurde gewaschen und dann über geschmolzenem Kaliumhydrat zweimal abdestillirt, der Siedepunkt des Gemisches stieg von 40° bis zu 180° . Dies bestätigt Williamson's Angaben bis in's kleinste Detail. Beim Fractioniren des Gemisches mittels eines Hempel'schen Aufsatzes liess sich reiner Aethyläther abscheiden und hernach wurde eine beträchtliche Fraction bei $79-81^\circ$ erhalten. Allein diese Fraction bestand nicht, wie man vermuthen möchte, grösstentheils aus unangegriffenem Aethylalkohol, sondern aus einem in Wasser unlöslichen Oel, das nach Waschen mit Wasser und Trocknen den Siedepunkt $108-114^\circ$ zeigte und mit Leichtigkeit reines Aethylamyloxyd lieferte. Durch Destilliren über metallischem Natrium wurden die letzten Spuren Wasser und Alkohol entfernt und dann zeigte der Aethylamyläther den scharfen Sdp. 112° und das spec. Gewicht 0.761 bei 18° , während Reboul 0.764 bei 18° angiebt.

Die Fraction von 81—130° enthält Aethylamyläther, Amylalkohol und Diamyläther. Durch wiederholtes sorgfältiges Fractioniren lässt sich die Fraction zerlegen. Ich habe aber gefunden, dass man rascher zum Ziele kommt, indem man das Gemisch in Schwefelsäure von 85 pCt. löst, wobei der grösste Theil des Amylalkohols in Amylschwefelsäure übergeht, während die Aether unverändert bleiben. Beim Waschen mit Wasser wird die Amylschwefelsäure entfernt, und die beiden Aether lassen sich jetzt leichter trennen. Diese Methode kann natürlich nur in Frage kommen, wenn es sich darum handelt, die Aether rasch ohne Rücksicht auf Kosten zu isoliren.

Es sei die Aufmerksamkeit nochmals auf die Fraction. 79—81° gelenkt, dem Gemisch von Aethylalkohol und Aethylamyläther. Ob schon der Siedepunkt des Aethylamyläthers 33° höher liegt, als derjenige des Aethylalkohols, so destillirt dennoch der erstere mit letzterem über, ohne den Siedepunkt des Aethylalkohols wesentlich zu beeinflussen, in Quantitäten, welche diejenigen des Aethylalkohols sogar übersteigen.

Bemerkungen.

Da es mir oblag, die widersprechenden Resultate von Guthrie und Norton und Prescott einerseits, Williamson andererseits zu erklären, so verfolgte ich die Erscheinungen genauer, welche die genannten Forscher bei Ausführung ihrer Versuche beschrieben; hier fällt sofort Folgendes auf: Williamson beschreibt sein Destillat als farblos, von wenig schwefliger Säure begleitet. Norton und Prescott erhielten grosse Quantitäten von schwefliger Säure, sie geben sogar an, »dass die Schwefelsäure ganz zersetzt wurde«. Guthrie giebt an, dass wahrscheinlich Amylen entstehe oder der Aethylamyläther gegen Schwefelsäure unbeständig sei. Bedenkt man, dass Amylen sich bildet aus Amylalkohol unter dem Einfluss stark wasserentziehender Mittel (Ballard¹⁾), dass sogar Aethyl-isoamyläther mittels stark condensirender Mittel Amylen liefern kann (Cahours²⁾), so wird man sofort gewahr, dass die Concentration der verwandten Schwefelsäure von grösster Wichtigkeit ist. Einige Versuche in dieser Richtung bewiesen das Richtige meiner Voraussetzung. Eine Schwefelsäure von 85 pCt. Schwefelsäure ergab bei der Aetherification genau die Wahrnehmungen, die Williamson beschrieben hat. Eine Schwefelsäure von 96 pCt. Schwefelsäure ergab bei der Aetherification Ströme von schwefliger Säure und ein gelbes, übelriechendes Destillat, aus welchem die Isolation der Aether schwierig sein dürfte, es sind die Erscheinungen, die Guthrie und Norton und Prescott beschreiben. Es kann nun aber Williamson durchaus nicht der Vorwurf gemacht werden, auf die Stärke der

¹⁾ Ann. d. Chem. 52, 316.

²⁾ Ann. d. Chem. 80, 295.

Schwefelsäure nicht hingewiesen zu haben, denn er sagt, dass sein Verfahren dasjenige von Boullay sei, und Boullay¹⁾ beschreibt die zweckmässigste Art zur Herstellung von Aether aus Alkohol bei continuirlichem Verfahren, wobei er erwähnt, dass die Schwefelsäure ein spec. Gewicht von 1.780 haben soll. Dass zur Aetherification keine stark wasserentziehenden Mittel nothwendig sind, dessen war sich Williamson vollständig bewusst, wie aus seiner Bemerkung²⁾ hervorgeht, dass zur Darstellung von Methylamyläther auch »wässriger« Methylalkohol verwendet werden könne. Seine Beobachtungen sind in neuerer Zeit weiter ausgebaut worden durch die schönen Untersuchungen von E. Fischer über Aetherification von organischen Säuren und die Bildung von Acetalen.

Die Bemerkung von Norton und Prescott, dass gemischte Aether sich nicht bilden aus Alkoholen unter der Einwirkung von Schwefelsäure, wenn einer der Alkohole mehr als drei Kohlenstoffatome enthält, kann wohl nicht mehr aufrecht erhalten werden, namentlich nicht angesichts der Publicationen von Mamontow³⁾, der gemischte Aether beschreibt, hergestellt aus den entsprechenden Alkoholen unter der Einwirkung von Schwefelsäure, wobei er Alkohole vom Kohlenstoffgehalt bis C₁₉ verwendete.

New York, April 1899. Laborat. von Eimer und Amend.

220. Gust. Komppa: Ueber β - β -Dimethylglutarsäure.

(Eingegangen am 4. April.)

Mit Versuchen beschäftigt, um die Camphersäure oder die damit in naher Beziehung stehenden Körper synthetisch darzustellen⁴⁾, interessirte es mich, die β - β -Dimethylglutarsäure in grösseren Mengen zu erhalten.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, die in derselben Richtung angestellt wurden, wie die ähnlichen Arbeiten von Auwers⁵⁾ und Perkin⁶⁾, ist es mir nun auch auf folgendem Wege gelungen:

Durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Mesityloxyd in alkoholischer Lösung wurde erst das von Vorländer⁷⁾ dargestellte Dimethylhydroresorcin erhalten. Dasselbe lässt sich nun aber nicht so leicht in die entsprechende Ketosäure, HOOC.CH₂.C(CH₃)₂.CH₂.CO.CH₃, überführen, wie ich im Anfang gedacht hatte. Aus dieser letztgenannten Säure sollte dann durch Oxydation

¹⁾ Journ. d. Pharmacie 1, 97. ²⁾ Williamson, Ann. d. Chem. 81, 84.

³⁾ Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 29, 208.

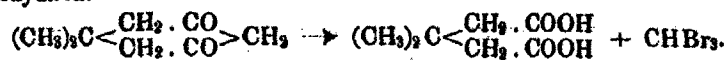
⁴⁾ Diese Berichte 29, 1619.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 1130.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. 1896, 1474.

⁷⁾ Ann. d. Chem 294, 314.

mit Natriumhypobromit die gewünschte Glutarsäure erhalten werden. Durch Kochen mit Kaliumhydrat, Baryumhydrat, Natriumcarbonat oder mit verdünnter Schwefelsäure ist es mir aber nicht gelungen, das erwähnte Hydroresorcin in die entsprechende Ketosäure einigermaßen glatt überzuführen. Ich habe daher versucht, ob es nicht möglich wäre, das Dimethylhydroresorcin direct nach kurzem Kochen in alkalischer Lösung mit Natriumhypobromit zu der Glutarsäure zu oxydiren:



Dieses ist nun wirklich der Fall, und die Ausbeute dabei ist beinahe quantitativ.

Bei der

Darstellung des Dimethylhydroresorcins

verfuhr ich, abweichend von Vorländer, auf folgende Weise: 8 g Natrium wurden in 88 g absolutem Alkohol gelöst. Die abgekühlte Lösung wurde unter Umschütteln erst mit 56 g Malonsäureester und gleich darauf mit 30 g Mesityloxyd versetzt und die Mischung auf dem Wasserbade unter Rückfluss etwa 45 Minuten gekocht. Dabei scheidet sich das Natriumsalz des Dimethylhydroresorcylsäureesters ab.

Darnach wurde die noch warme Reaktionsmischung in eine gleichfalls heisse Lösung von 300 g Baryumhydrat und 2400 g Wasser gegossen und damit ca. 20 Stunden gekocht. Das Kochgefäss muss gross gewählt werden, da die Masse beim Sieden ziemlich stark aufschwillt; im Uebrigen geht das Sieden aber sehr ruhig vor sich. Darauf wurde die Mischung mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, wobei Kohlendioxyd entweicht und Alles in Lösung geht. Letztere wird, falls nöthig, filtrirt und über freier Flamme etwas eingedampft. Sie wird dann mit Salzsäure in grossem Ueberschuss versetzt und noch einige Minuten gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das gebildete Dimethylhydroresorcin in gelblichen, langen und dicken Nadeln ab, die zur weiteren Verarbeitung rein genug sind.

Die Ausbeute beträgt etwa 30 g.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol erhält man es ganz rein, und es besitzt dann einen Schmelzpunkt von 144—144.5'; durch weiteres Umkrystallisiren steigt er nicht mehr. Vorländer giebt den Schmp. 150° an.

0.1602 g Sbst.: 0.3952 g CO₂, 0.1205 g H₂O.

C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.56, H 8.57.

Gef. » 68.35, » 8.35.

Dass der Körper wirklich Dimethylhydroresorcin war, wurde auch durch sein charakteristisches Formaldehyd-Condensationsproduct vom Schmp. 189° gezeigt.

Oxydation des Dimethylhydroresorcins mit Natriumhypobromit.

21 g Hydroresorcin werden in 150 cem Wasser und 13 g Kaliumhydrat gelöst und die Lösung etwa 5 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird dieselbe einer auf folgende Weise zubereiteten Lösung von Natriumhypobromit allmählich zugefügt:

84 g Brom werden mit 2 L Wasser übergossen und zu der mit Schnee abgekühlten Mischung allmählich unter gutem Umschütteln so lange Natronlauge zugefügt, bis das Brom in Lösung gegangen und die Farbe desselben verschwunden ist. Beim Mischen dieser Lösungen scheidet sich sofort Tri- und Tetrabrommethan ab. Man lässt nun so lange stehen, bis eine Probe mit Salzsäure versetzt keine Fällung mehr giebt (etwa eine Stunde), fügt dann Natriumsulfat in Ueberschuss hinzu, filtrirt und macht mit Salzsäure sauer. Die Lösung wird dann bis zur Hälfte ihres Volums eingedampft und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erhält man einen weissen, krystallinischen Rückstand, der sich — wenn die Oxydation gut gelungen war — klar in Wasser löst. Oft aber, wenn das Natriumhypobromit nicht lange genug eingewirkt hat, bleibt ein in kaltem Wasser unlöslicher Rückstand, der aus Bromdimethylhydroresorcin besteht, wie weiter unten gezeigt wird. Die filtrirte wässrige Lösung wird dann zur Krystallisation eingedampft und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Nach dem Erkalten krystallisirt daraus die β - β -Dimethylglutarsäure in schönen, grossen Prismen. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Für die Analyse wird die Säure einmal aus Benzol umkrystallisirt und ist dann ganz rein. Sie besitzt den Schmp. 100—101° und bildet schön glänzende, flache Nadeln.

0.1276 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

0.1674 g Sbst.: 0.1120 g H₂O.

C₇H₁₂O₄. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.31, » 7.40, 7.41.

Auch das daraus dargestellte Anhydrid zeigte, dass die Säure identisch mit der von Auwers und Perkin erhaltenen war.

Den Dimethylester, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3 \end{matrix}$,

welcher bis jetzt noch nicht dargestellt war, habe ich mit sehr guter Ausbeute durch Sättigung einer methylalkoholischen Lösung der Säure (auf 1 Theil Säure, 4 Theile Alkohol) mit Chlorwasserstoff und weitere Bearbeitung auf gewöhnliche Weise erhalten.

Er bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem Geruch, die unter einem Druck von 15 mm bei 103—104° siedet. Das spec. Gewicht ist $D_{20}^{20} = 1.0385$.

0.1488 g Subst.: 0.3101 g CO₂, 0.1187 g H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 57.45, H 8.51.

Gef. » 57.09, » 8.50.

Der entsprechende Aethylester, schon von Perkin jun. dargestellt, siedete unter 15 mm Druck bei 127–128° (i. D.) und besass ein spec. Gewicht von $D_{20}^{20} = 0.9929$.

Bromdimethylhydroresorcin, $(CH_3)_2C < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > CHBr$.

Lässt man bei der Oxydation des Dimethylresorcins, mit Natriumhypobromit die Oxydationsmischung nur kürzere Zeit stehen (s. oben), so bekommt man beim Versetzen mit Salzsäure einen in kaltem Wasser unlöslichen Körper, der aus kochendem Wasser oder Benzol in schönen, glänzenden, weissen Blättchen krystallisirt. Die neue Substanz ist bromhaltig und schmilzt bei 173–174°, sintert aber schon ein wenig früher zusammen. Dass sie die oben angegebene Constitution besitzt, beweisen die Analysen und der Umstand, dass sie bei weiterer Behandlung mit Natriumbromit glatt in β - β -Dimethylglutarsäure übergeht, wie besonders zu diesem Zwecke ausgeführte Versuche zeigten.

0.1212 g Subst.: 0.1048 g AgBr.

0.1270 g Subst.: 0.2050 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₉H₁₁O₂Br. Ber. Br 36.53, C 48.83, H 5.02.

Gef. » 36.62, » 44.01, » 5.86.

Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäure- und Dimethylglutarsäure-Ester habe ich schon vor einem Jahre einen krystallinischen Ester erhalten, dessen genauere Untersuchung in Folge der schlechten Ausbeute und anderer Umstände noch nicht abgeschlossen ist.

Bei der trocknen Destillation der Säure mit Calciumhydroxyd habe ich in verhältnissmässig guter Ausbeute ein flüssiges Keton (Sdp. ca. 215–220°) erhalten, dessen Semicarbazon (Schmp. 195–197°) und Oxim schon dargestellt und analysirt sind.

Ueber diese interessanten Producte hoffe ich in Bälde Weiteres mittheilen zu können.

Als die hier beschriebenen Arbeiten schon vor längerer Zeit fertig lagen, erschien von Perkin jun. eine Abhandlung (Journ. chem. Soc. 75, 48), in welcher er mittheilt, dass man eine viel bessere Ausbeute an Dimethylglutarsäure erhält, wenn man statt Natriummalonsäureester Natriumcyanessigester auf Dimethylacrylsäureester einwirken lässt. Für die Darstellung der Dimethylglutarsäure in grösseren Quantitäten erachte ich jedoch die von mir hier beschriebene Methode für einfacher und zweckmässiger.

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.

221. Br. Pawiewski: Ueberführung von Phenylcarbylamin und Phenylsenföel in Acetanilid.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Aus den Untersuchungen von A. W. Hofmann¹⁾ ist bekannt, dass sich Phenylcarbylamin leicht mit Schwefelwasserstoff in molekularem Verhältnisse verbindet und hierbei das bei 137.5° schmelzende Thioformanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CSH$, liefert. Andererseits ist bekannt²⁾, das Phenylcarbylamin mit Eisessig hauptsächlich nach folgender Gleichung reagirt:



d. h. es entsteht grösstentheils Formanilid und als Nebenproduct etwas Acetanilid.

In Anbetracht dieser Thatsachen schien mir die Untersuchung des Verhaltens von Phenylcarbylamin der Thioessigsäure gegenüber interessant zu sein.

Eine Mischung von Phenylcarbylamin und Thioessigsäure in molekularem Verhältnisse verändert sich auch bei lange Zeit dauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht. Auch beim schwachem Erwärmen dieser Mischung in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf einem Drahtnetz über freier Flamme findet keine Veränderung statt. Erst bei stärkerem Erwärmen der Mischung beginnt die Mischung zu sieden und siedet auch nach dem Abstellen der Flamme, wobei sich brennbare Gase, darunter auch Schwefelwasserstoff in grösserer Menge entwickeln; die Masse wird dunkler und zäher, und erstarrt beim Abkühlen vollkommen zu grossen, röthlichen, tafelförmigen Krystallen. Die erstarrte Masse löst sich in kochendem Wasser gänzlich auf, und aus dem Filtrat scheiden sich beim Abkühlen grosse, farblose, tafelförmige Krystalle aus. Man erhält hierbei 80 pCt. der zur Reaction genommenen Mischung an lufttrocknen Krystallen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren schmelzen diese Krystalle bei 117–120°. Die Analyse dieses Körpers ergab:

C_6H_5NO . Ber. C 71.11, H 6.66, N 10.37.

Gef. » 70.98, » 6.77, » 10.28.

Man erhält in diesem Falle als Hauptproduct der Reaction Acetanilid, anstatt Formanilid oder Thioformanilid, welche hier erwartet werden konnten.

Bei der Gelegenheit führe ich einige, die Löslichkeit des Acetanilids in Wasser betreffende Daten an. Gesättigte Lösungen enthalten

$t_{20^\circ} = 0.46$ pCt., $t_{30^\circ} = 0.53$ pCt., $t_{40^\circ} = 0.65$ pCt., $t_{50^\circ} = 0.84$ pCt.,

$t_{60^\circ} = 1.12$ pCt., $t_{70^\circ} = 1.77$ pCt., $t_{80^\circ} = 3.45$ pCt.

Acetanilid. Unter Wasser schmilzt Acetanilid bei 86–87°.

¹⁾ Diese Berichte 11, 338.

²⁾ Beilstein's Lehrbuch 2, 360.

Aus den Untersuchungen von E. A. Werner¹⁾ wissen wir, dass Phenylsenföf bei 3-stündigem Erhitzen mit Essigsäure im verschlossenen Rohre auf 135—140° gänzlich in Acetanilid überführt wird. Bedeutend schneller und leichter wirkt Thioessigsäure auf Phenylsenföf ein. Es reicht eine halbstündige Erwärmung der in molekularem Verhältnisse hergestellten Mischung beider Körper zum Sieden hin, damit die Masse gänzlich zu grossen Tafeln erstarrt, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser farblose, bei 117—120° schmelzende Krystalle liefern, deren Analyse für

C 72.92, H 6.69, N 10.51.

ergab. Da nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser eine Ausbeute von 73 pCt. der zur Reaction genommenen Masse erhalten wurde, entsteht Acetanilid auch in diesem Falle als hauptsächliches Reactionsproduct.

Ich kann hier bemerken, dass Dichloressigsäure ebenfalls leicht auf Phenylcarbylamin und Phenylsenföf einwirkt. In beiden Fällen entsteht Dichloracetanilid, $C_6H_5.NH.CO.CHCl_2$, das bei 117—119° schmilzt und schon früher von Cech, Pinner und Fuchs, bei ganz anderen Reactionen dargestellt ist. Dichloracetanilid ist in Wasser sehr wenig löslich. Gesättigte Lösungen enthalten

$t_{20^\circ} = 0.009$ pCt., $t_{50^\circ} = 0.025$ pCt., $t_{90^\circ} = 0.31$ pCt., $t_{100^\circ} = 0.49$ pCt. an Dichloracetanilid.

Dieser Körper schmilzt unter Wasser nicht, trotzdem er denselben Schmelzpunkt besitzt, wie Acetanilid. Beim Erhitzen auf 100° sublimirt er nicht, während Acetanilid beim Erwärmen auf 90—95° in hübschen Blättchen sublimirt.

$C_6H_7NOCl_2$. Ber. Cl 34.77, N 6.86.

Gef. » 34.27, » 6.64.

Lemberg, 12. Mai 1899. Chem.-techn. Laboratorium der k. k. Techn. Hochschule.

¹⁾ Journ. of the chem. Soc. Trans. 59, 544.

222. O. Kym: Zur Kenntniss einiger amidirter α -Phenyl-Benzoxazol-derivate.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Veranlasst durch eine kürzlich erschienene Publication von Pinnow und Wiscott¹⁾ möchte ich schon jetzt einige Mittheilungen über eine noch nicht ganz abgeschlossene Arbeit machen, die zum Theil dasselbe Thema behandelt.

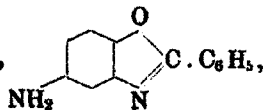
Wie Pinnow erwähnt, haben Lellmann und Hailer²⁾ den Beweis erbracht, dass Azofarbstoffe, welche an Stelle von Schwefel im Dehydrothiokoluidin die Imidogruppe oder Sauerstoff enthalten, ähnliche Affinität zur Baumwollfaser zeigen wie diese Benzthiazol-derivate selbst. In den von Lellmann und Hailer dargestellten Benzoxazol- und Benzimidazol-Derivaten befindet sich die in Frage kommende Amidogruppe wie im Dehydrothiokoluidin im α -Phenylkern.

Seitdem sind von verschiedener Seite³⁾ amidirte Benzimidazol-derivate dargestellt worden, deren Amidogruppe am Benzimidazolkern haftet und deren Azoderivate ebenfalls substantive Eigenschaften besitzen.

In der Hoffnung, Bestimmteres über den Einfluss der Stellung der Amidogruppe auf die Affinität ihrer Kuppelungsproducte zur Baumwollfaser zu erhalten, habe ich verschiedene, theils im α -Phenylkern, theils im Benzazolkern amidirte Oxazol-, Imidazol- und Thiazol-derivate dargestellt. Zunächst möchte ich einige Benzoxazol-derivate und deren Darstellung beschreiben.

Benzoëssäure-Dinitrophenylester, $C_6H_3(NO_2)_2.O.CO.C_6H_5$, ist seinerzeit von Laurent und Gerhardt⁴⁾ dargestellt worden. Man erhält ihn in quantitativer Ausbeute durch zweistündiges Erhitzen gleicher Theile Dinitrophenol (1:2:4) und Benzoylchlorid im Oelbad auf 180–200°. Beim Erkalten resultirt eine hellgelbe, krystallinische Masse, die am besten aus Benzol reinkrytallisirt wird. Blaugelbe, fast weisse, glasig durchsichtige Tafeln oder Prismen. Schmp. 132–133°.

α -Phenyl-*m*-amidobenzoxazol,



erhält man durch vorsichtige Reduction des vorerwähnten Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure. Man erhält zunächst ein in kaltem

¹⁾ Diese Berichte 32, 398.

²⁾ Diese Berichte 26, 2759; 28, 1127.

³⁾ Diese Berichte 29, 1055; 30, 1909; 31, 1175; Bull. soc. chim. (3) 19, 519–521.

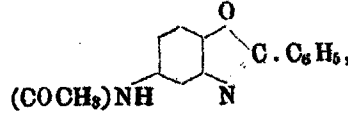
⁴⁾ Ann. d. Chem. 75, 77.

Wasser so gut wie unlösliches Zinndoppelsalz. Dieses wird mit Aether überschichtet und mit Natronlauge übersättigt. Der Aether nimmt beim Ausschütteln schön grüne Fluorescenz an. Beim Verdunsten bleibt in reichlicher Menge eine blasse gelbe, krystallinische Substanz zurück. Diese bildet mit verdünnter Salzsäure ein weisses, sehr schwer lösliches Salz. Aus der heissen, wässrigen, farblosen Lösung des salzsauren Salzes fällt Natronlauge die Base in gelben, krystallinischen Flocken aus. Diese werden aus verdünntem Alkohol als hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 151—152° erhalten. Ausbeute 60 pCt. vom angewandten Ester.

Zur Analyse bei 130° getrocknet.

$C_{13}N_2H_{10}O$. Ber. C 74.28, H 4.76.
Gef. » 74.15, » 4.76.

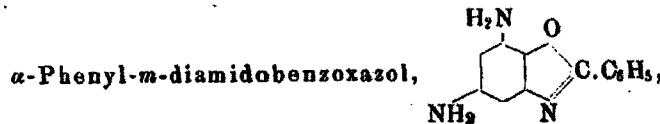
α -Phenyl-*m*-Acetylamidobenzoxazol,



bildet sich sogleich beim Ueberschichten der eben beschriebenen Anhydrobase mit Essigsäureanhydrid. Die gelbe Base löst sich darin unter starker Selbsterwärmung auf und scheidet sich im nächsten Augenblick weiss-krystallisirt wieder ab. Nach dem Verdunsten des Anhydrids auf dem Wasserbade wird die zurückbleibende Krystallmasse aus verdünntem Aceton reinkrystallisirt und so in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 181—182° erhalten.

$C_{15}N_2H_{12}O_2$. Ber. C 71.43, H 4.76.
Gef. » 71.52, » 5.20.

Benzoësäure-Trinitrophenylester, $C_6H_2(NO_2)_3.O.CO.C_6H_5$ ¹⁾ wird ganz ebenso dargestellt wie der schon beschriebene Dinitrophenylester, nur dass statt Dinitrophenol Pikrinsäure verwendet wird. Zur Entfernung unveränderter Pikrinsäure wird der nach dem Erkalten erhaltene gelbe Krystallkuchen mit etwas heissem Alkohol ausgezogen, worin der Ester sehr wenig löslich ist. Aus Benzol fast weisse, gelbstichige, glashelle Nadeln oder Prismen vom Schmp. 163—164°.

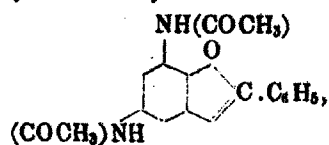


ist nach den üblichen Reductionsmethoden mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure nicht erhältlich; vielmehr spaltet sich

¹⁾ Laurent und Gerhardt, Ann. d. Chem. 75, 77.

der Ester gänzlich zu Triamidophenol und Benzoesäure auf. (Beide nachgewiesen.) Bei ganz vorsichtiger Reduction nach der Methode von Nietzki¹⁾ erhält man beim Uebersättigen des Zinndoppelsalzes mit Natronlauge grünlich-gelbe Flocken in geringer Menge, die von Aether mit derselben Farbe aufgenommen werden. Beim Verdunsten hinterlässt der Aether gelbliche Kryställchen. Diese wurden mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtrirt und nochmals mit Natronlauge übersättigt. Gelblich-grüne, flockig-krystallinische Fällung. Aus verdünntem Alkohol ebenso gefärbte Nadelchen vom Schmp. 203–204°. Ausbeute minimal, nicht einmal zur Analyse ausreichend.

α -Phenyl-m-diacetyldiamido-Benzoxazol,



wird erhalten, wenn man die Diamidoanhydrobase mit Essigsäureanhydrid übergiesst. Die Base löst sich darin leicht unter Erwärmung auf und scheidet sich gleich darauf rein weiss krystallisirt wieder ab. Aus verdünntem Aceton schneeweisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 277–278°.

Da die Ausbeute an α -Phenyldiamidobenzoxazol bei der Reduction des Benzoesäure-Trinitrophenylesters äusserst gering war, so wurde versucht, durch den Umweg über die Pikraminsäure grössere Mengen des Körpers zu gewinnen. Es wurde deshalb zunächst die Benzoylpikraminsäure dargestellt. Dieser Körper ist schon von Hübner²⁾ durch Nitrierung von Benzoylamidophenol (1 : 2) mit stärkster Salpetersäure erhalten worden.

Ich erhielt dieselbe Substanz durch Erhitzen berechneter Mengen Pikraminsäure und Benzoylchlorid (1 Mol.) im Oelbad auf 160–180°. Das Gemisch färbt sich, ohne zu schmelzen, gelblich-grün und entwickelt reichlich Salzsäure. Nach dem Erkalten wird die harte, krystallinische Masse zerrieben, mit warmem Alkohol gewaschen und aus kochendem Eisessig, worin sie nur schwer löslich ist, umkrystallisirt. Gelblich-grüne, glänzende, lange Nadeln vom Schmp. 229–230°. Ebenso aus Xylol. (Hübner giebt den Schmelzpunkt zu 220° an.)

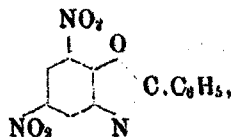
$\text{C}_{13}\text{N}_3\text{O}_5\text{H}_9$. Ber. C 51.48, H 2.97.

Gef. » 51.46, » 3.05.

¹⁾ Diese Berichte 30, 539.

²⁾ Ann. d. Chem. 210, 389.

α -Phenyl-*m*-dinitrobenzoxazol,



wird am einfachsten erhalten durch halbstündiges, rückfließendes Kochen von Benzoylpikraminsäure mit Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung reichlich blaugelbe, glänzende Blättchen aus; deren Mutterlauge liefert nach dem Wegkochen des Essigsäureanhydrids, mit Wasser eine weitere Menge derselben Blättchen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig oder noch besser Benzol werden schliesslich grosse, silberweisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 224–225° erhalten. Häbner¹⁾, der denselben Körper mit Phosphoroxchlorid darstellte, giebt seinen Schmelzpunkt zu 218° an.

$C_{13}N_3O_5H_7$. Ber. C 54.74, H 2.46.
Gef. » 54.38, » 2.75.

Einige weitere Versuche haben gezeigt, dass die Anhydrobase bei höherer Temperatur und Anwendung geeigneter Lösungsmittel auch direct aus Pikraminsäure und Benzoylchlorid erhältlich ist. Giebt man z. B. zu einer Lösung von Pikraminsäure in Nitrobenzol Benzoylchlorid und kocht einige Zeit unter Rückfluss, so erhält man der Hauptsache nach die in Blättchen krystallisirende Dinitroanhydrobase. Wendet man dagegen als Lösungsmittel Xylol an, so erhält man lediglich die in gelben Nadeln krystallisirende Benzoylpikraminsäure.

Versucht man das α -Phenyl-*m*-dinitrobenzoxazol nach den üblichen Methoden mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure zu reduciren, so spaltet sich der Oxazolring auf und man erhält schliesslich Benzoesäure (const. durch Schmelzpunkt und Sublimation) und Triamidophenol (const. durch die Blaufärbung mit Eisenchlorid). Uebersättigt man das bei der Reduction entstandene Chlorzinn-doppelsalz mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus, so nimmt derselbe nichts auf, während sich die alkalische Lösung in Folge von gelöstem Triamidophenol rasch dunkel färbt. Es ist somit der Benzoxazolring durch die Gegenwart der beiden Nitrogruppen sehr leicht aufspaltbar geworden.

Dagegen gelingt es, das α -Phenyl-*m*-Diamido-Benzoxazol, wenn auch in schlechter Ausbeute, nach der bereits früher erwähnten Reducionsmethode von Nietzki zu erhalten. Es muss dabei sehr vorsichtig verfahren werden. Das Gemisch von Dinitroanhydrobase, Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure wird über Nacht stehen gelassen,

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 285.

dann stark verdünnt, auf dem Wasserbade erwärmt und die saure Lösung von dem theilweise nicht angegriffenen Dinitroanhydrokörper abfiltrirt. Das farblose Filtrat wird eiskalt mit Natronlauge übersättigt; es scheidet gelblich-grüne, hellgelbe Nadelchen aus. Diese werden aus verdünntem Aceton oder aus Chloroform-Ligroin reinkrystallisirt. Lange, gelblich-grüne, büschelige Nadeln, Schmp. 203—204°, übereinstimmend mit dem durch Reduction von Benzoesäure-Trinitrophenylester erhaltenen Körper.

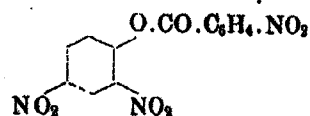
$C_{13}N_3O_{11}H_{11}$. Ber. C 69.88, H 4.89.
Gef. » 69.07, » 4.84.

Das Reinkrystallisiren des Körpers verursacht einige Schwierigkeit, da er Neigung zum Verschmieren zeigt.

Durch Behandeln dieser Base mit Essigsäureanhydrid wird auch hier das bereits erwähnte, bei 277—278° schmelzende, in weissen Nadeln krystallisirende Diacetylderivat erhalten.

$C_{17}N_3O_8H_{16}$. Ber. C 66.02, H 4.85.
Gef. » 65.45, » 5.48.

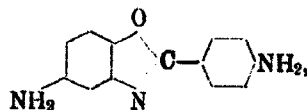
p-Nitrobenzoesäure-Dinitrophenylester,



Je 5 g Dinitrophenol (1 : 2 : 4) und *p*-Nitrobenzoylchlorid werden in Oelbad auf 180—200° erwärmt. Die Masse schmilzt und beginnt bei etwa 160° reichlich Chlorwasserstoff zu entwickeln. Nach einer Stunde ist die Reaction beendigt. Die Schmelze wird noch flüssig in einen Porzellanmörser gegossen; sie erstarrt zu einer grauweissen, spröden Krystallmasse. Dann wird sie gepulvert, mit etwas kaltem Alkohol verrieben, auf Thon getrocknet und in Benzol gelöst. Die filtrirte Benzollösung wird in der Wärme mit so viel Alkohol versetzt, dass eben einige Krystalle ausgefällt werden. Weisse, derbe Nadeln oder Prismen, Schmp. 139—140°. Ausbeute quantitativ.

$C_{13}N_3O_8H_7$. Ber. C 46.85, H 2.10.
Gef. » 46.85, » 2.37.

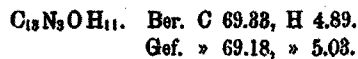
p-Amido- α -Phenyl-*m*-amido-Benzoxazol,



lässt sich glatt durch Reduction des oben beschriebenen Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. Die Reduction verläuft leicht.

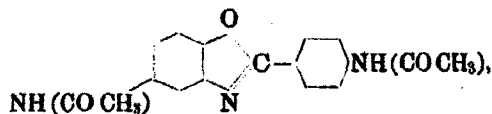
etwas zu heftig. Noch in der Wärme scheidet sich ein dicker Brei strohgelber Nadeln aus. Diese werden abfiltrirt, in Wasser gelöst und mit kalter Natronlauge übersättigt. Es scheidet sich in reichlicher Menge eine grau-weiße flockig-krySTALLINISCHE Substanz ab; diese wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. (Das alkalische Filtrat färbt sich rasch tiefbraun, offenbar von abgespaltenem Diamidophenol.)

Die ausgefällte Base löst sich in kochendem Alkohol. Die Lösungen fluoresciren prachtvoll licht-blaugrün. Durch Zugabe von Wasser zur heissen alkoholischen Lösung scheiden sich glänzende, farblose Kryställchen ab, die sich beim Abfiltriren leicht bräunlich färben. Reinkrystallisirt glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 229–230°. Ausbeute gut.



Die Substanz hält Krystallflüssigkeit. Wurde zur Verbrennung bei 130° getrocknet.

p-Acetylamido- α -Phenyl-*m*-Acetylamido-Benzoxazol,



bildet sich, analog dem Verhalten aller übrigen amidirten Benzoxazole, schon beim blossen Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid. Löst sich, erwärmt sich stark, scheidet sich gleich darauf weiss krystallisirt ab. Aus verdünntem Alkohol reinkrystallisirt feine, weisse Nadelchen mit einem Stich in Rosa. Schmp. 278–279°, bei raschem Erhitzen. Die alkoholischen Lösungen des Diacetylkörpers zeigen violette Fluorescenz.

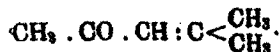


Zürich, Universitätslaboratorium.

223. A. Klages und E. Fanto: Ueber das 1-1-Diphenylbuten-1-on-(3).

(Eingegangen am 10. Mai.)

Zwei Moleküle Aceton condensiren sich leicht zu Mesityloxyd,



Ein ähnliches Keton ist das Diphenylbutenon der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, das durch Wasserabspaltung aus 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Benzophenon in analoger Weise entstehen sollte.

Es wurde also zunächst versucht, es durch diese Reaction zu erhalten. Gemische von Aceton und Benzophenon wurden unter verschiedenen Bedingungen mit Salzsäuregas, Phosphortrichlorid, Chlorzink u. s. w. behandelt und die Reactionsproducte genau untersucht. Es zeigte sich in allen Fällen, dass neben unverändertem Benzophenon nur die bekannten Condensationsproducte des Acetons entstanden waren.

Dagegen liess sich das Keton auf dem Wege der Acetessigester-Synthese darstellen.

Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Acetessigester.

Das Benzophenonchlorid wurde aus Benzophenon in der bekannten Weise dargestellt und durch zweimalige Destillation im Vacuum rein und salzsäurefrei erhalten. Sdp. 172° bei 16 mm.

16 g Acetessigester, die mit einer Lösung von 2.8 g Natrium in 30 g Alkohol versetzt waren, wurden mit 10 g Benzophenonchlorid gelinde erwärmt. Es trat alsbald unter Abscheidung von Kochsalz eine lebhaft Reaction ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade beendet wurde.

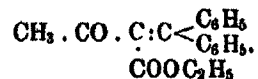
Das Reactionsproduct wurde mit Wasser verdünnt, durch Einleiten von Kohlensäure neutralisirt, mit Wasserdampf destillirt und das rückständige Oel nach dem Trocknen im Vacuum fractionirt. Bei 30 mm Druck lieferte es zwei Fractionen:

I. 180—190°.

II. 200—240° unter geringer Zersetzung.

Die erste Fraction erwies sich als Benzophenon; die zweite dagegen wurde alsbald fest und bestand aus dem erwarteten

β - β -Diphenyl- α -acetacrylsäureester:



Noch leichter lässt sich der Ester aus Benzophenonchlorid und Kupferacetessigester erhalten.

Der letztere wurde folgendermaassen gewonnen.

50 g Kupferacetat wurden in 1 L Wasser gelöst, dazu wässriges Ammoniak gesetzt, bis sich eine klare Lösung von Kupferoxydammoniak gebildet hatte. Dieselbe wurde auf 0° abgekühlt und 60 g Acetessigester, im gleichen Volumen Alkohol gelöst, hinzugegeben. Der sich abscheidende Kupferacetessigester wurde abgesogen und auf dem Wasserbade getrocknet.

1 Mol.-Gew. Kupferacetessigester (32 g) wurde mit 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (24 g) und der 5-fachen Menge wasserfreiem Benzol unter Rückfluss gekocht. Nach mehrstündigem Erwärmen trat reichlich Abscheidung von Kupferchlorür auf. Das Reactionsproduct wurde mit Aether verdünnt und vom Kupferchlorür abfiltrirt. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Wasser und dann mit verdünntem Alkali geschüttelt, darauf verdampft und das rückständige Oel mit Eis abgekühlt. Es erstarrte zu einer festen Masse, die auf Thon abgepresst wurde.

Der Ester schmilzt bei 76° und ist mit dem aus Natracetessigester erhaltenen Product identisch.

Die Reaction zwischen Acetessigester und Benzophenonchlorid verläuft in der Weise, dass sich auch bei einem grossen Ueberschuss von Acetessigester stets der ungesättigte Ester bildet.

Derselbe zeigt auch keine Neigung, Anlagerungsproducte mit Acetessigester, Desoxybenzofin oder Benzylcyanid zu bilden, wie dies im Allgemeinen nach den Untersuchungen von E. Knoevenagel bei den Alkylidenacetessigestern der Fall ist.

Es sei hier nur an den Benzalacetessigester erinnert, der ähnlich constituirte ist und mit der grössten Leichtigkeit Acetessigester anlagert und in Benzaldiacetessigester übergeht.

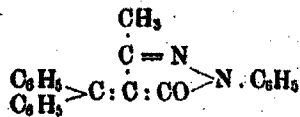
Auch gegen Brom in Schwefelkohlenstoff verhält sich der Ester in der Kälte indifferent. Gegen verdünnte Schwefelsäure ist er beim Kochen recht beständig. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit kirschrother Farbe. Durch alkoholisches Kali dagegen wird er zu der entsprechenden Carbonsäure verseift.

Beim Behandeln mit Hydroxylamin bildet er in normaler Weise ein Oxim.

Dasselbe wird erhalten beim Kochen von 1 g des Esters mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Natronbicarbonat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade. Nach 2 Stunden wurde die alkoholische Lösung abfiltrirt und auf Zusatz von etwas Wasser das Oxim in Krystallen erhalten, die einen Schmelzpunkt von 136—138° zeigten. In Alkohol und Benzol ist das Oxim leicht löslich.

$C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. N 4.53. Gef. N 4.68.

Mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung liefert der Ester beim gelinden Erwärmen leicht ein Condensationsproduct, dessen Stickstoffgehalt auf ein Pyrazolonderivat der Formel:



stimmt.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. N 8.29. Gef. N 8.24.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, glänzenden, gelben Nadeln, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind und bei 182–183° schmelzen.

Mit Benzyleyanid vereinigt sich der Ester sowohl in der Kälte als auch bei höherer Temperatur nicht. 1 Molekulargewicht des Esters wurde mit 1 Atomgewicht Natrium in der 10-fachen Menge Alkohol versetzt und 1 Molekulargewicht frisch destillirtes Benzyleyanid hinzugefügt. In der Kälte trat keine Anlagerung ein, in der Wärme wirkte das Natriumalkoholat verseifend.

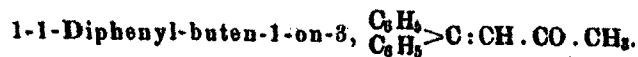


In Darstellung derselben wurde 1 Mol.-Gew. des Esters (13 g) mit 2 Mol.-Gew. Aetzkali (6 g), die in 80 g Alkohol gelöst waren, einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde der Alkohol mit Wasserdampf abdestillirt und die erkaltete alkalische Lösung filtrirt. Das klare Filtrat schied beim Ansäuern die Säure als bald erstarrendes Oel ab. Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt. Aus Wasser krystallisirt sie in feinen, farblosen Nadeln, die bei 148° schmelzen. Bei 150° tritt lebhaftere Zersetzung ein.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.95, » 4.99.

Das Silbersalz der Säure zeigte keine guten Eigenschaften. Es wird am Licht leicht reducirt. Einige gut ausgebildete Krystalle zeigten den Schmp. 169–170°.

Beim Destilliren im Vacuum liefert die Säure unter Kohlensäureabspaltung leicht und glatt das



Unter 13 mm Druck siedet dasselbe constant bei 190° und ging als schwach gefärbtes, ziemlich dünnflüssiges Oel über. Das spec. Gewicht betrug 1.080 $\frac{16^\circ}{4^\circ}$.

Nach längerem Stehen erstarrte das Keton zu farblosen Krystallen, die auf Thon abgepresst einen Schmp. von 38° zeigten:

$C_{14}H_{14}O$. Ber. C 86.50, H 6.80.

Gef. » 86.80, » 6.49.

Das Oxim des Ketons wurde durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung erhalten. Es krystallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 88° .

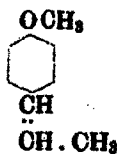
$C_{14}H_{14}ON$. Ber. 5.86. Gef. N 5.6.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

224. August Klages: Ueber das Dihydroanethol.

(Eingegangen am 10. Mai.)

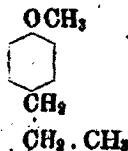
Das Anethol, $C_{10}H_{12}O$, ist nach den Untersuchungen Perkin's der Methyläther des *p*-Propenylphenols,



Beim Behandeln mit Borfluorid geht es in eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$ über. Sie unterscheidet sich vom Anethol durch ein Plus von 2 Wasserstoffatomen und wurde von Landolph¹⁾ als Dihydroanethol bezeichnet.

Siedendes Anethol soll nach seinen Angaben in Anisol, Dihydroanethol und Kohle (bezw. Acetylen) gespalten werden.

Auf Grund der Analyse betrachtete Landolph diese Verbindung als das normale Reductionsproduct und ertheilte ihm die Formel eines Methyläthers des *p*-Propylphenols:



Wird Anethol mit Natrium und Alkohol reducirt, so nimmt es ebenfalls 2 Atome Wasserstoff auf und liefert ganz glatt eine Verbindung $C_{10}H_{14}O$.

¹⁾ Diese Berichte 13, 145.

Diese Substanz, die 20° niedriger siedet als Anethol, hat sich als der wirkliche Methyläther des Propylphenols erwiesen.

Sie zeigt ganz andere Eigenschaften als die von Landolph erhaltene Verbindung. Bei der Verseifung mit Jodwasserstoff liefert sie *p*-Propylphenol und bildet leicht eine gut charakterisirte Sulfosäure.

Das von Landolph dargestellte Dihydroanethol gehört ohne Zweifel einer ganz anderen Körperklasse an. Es enthält vielleicht einen reducirten Benzolkern. Aus der Literatur ist es als Methyläther des Propylphenols zu streichen.

Ich habe mich bemüht, die Verbindung nach den Angaben Landolph's darzustellen. Beim Einleiten von sorgfältig getrocknetem Borfluorid, das durch Erhitzen von 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit 1 Theil Borsäureanhydrid und 2 Theilen Flusspath bereitet wurde, in siedendes Anethol, erhielt ich trotz mehrfacher Versuche nur ein dickflüssiges Oel, dessen Siedepunkt über 360° lag und das sich als polymerisirtes Anethol erwies.

Trotzdem ist an den Angaben Landolph's nicht zu zweifeln, da derselbe Siedepunkt, Dichte und genaue Analysen der Substanz angegeben hat.

Reduction des Anethols.

50 g Anethol wurden mit 50 g Natrium und 500 g absolutem Alkohol reducirt. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasser versetzt, Kohlensäure in die Lösung eingeleitet und der Alkohol mit einem Glasperlenaufsatze abdestillirt. Das rückständige Oel wurde abgehoben, der Rest durch Ausäthern der Lösung entzogen und die ätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet.

Das Oel siedet nach dem Verdampfen des Aethers von 210—214°, während das angewandte Anethol einen Siedepunkt von 232° zeigte.

In reinem Zustande siedet die Verbindung von 210—211°. Naphthalin siedet unter den gleichen Bedingungen bei 212—213° (statt 218° bei 760 mm). Der corrigirte Siedepunkt beträgt demnach 215—216° bei 760 mm. Das spec. Gewicht ist: $0.956 \frac{0^{\circ}}{4^{\circ}}$; $0.946 \frac{16.8^{\circ}}{4^{\circ}}$.

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.0, H 9.33.
Gef. » 79.8, » 9.18.

Der Körper ist ein dünnflüssiges, leicht flüchtiges Oel von anisartigem Geruch.

Die physikalischen Eigenschaften stimmen genau mit dem bereits beschriebenen Methyläther des normalen *p*-Propylphenols¹⁾ überein.

¹⁾ Diese Berichte 12, 295; 16, 109.

Trotzdem liess der ausgesprochen anisartige Geruch des Phenoläthers es möglich erscheinen, dass noch eine kleine Menge unveränderten Anethols dem Producte anhafte. Es wurde daher der Phenoläther durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt, diese in das geruchlose Baryumsalz verwandelt und alsdann die Sulfogruppe durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck (140°) abgespalten. Der so erhaltene, ganz reine Phenoläther zeigte denselben anhaftenden anisartigen Geruch und denselben Siedepunkt, wie das Ausgangsmaterial.

Erwähnen will ich, dass Anethol beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure sich in ein zähes, geruchloses Harz verwandelt.

p-Normalpropylphenol.

Die Bildung dieses Phenols ist für die Constitution der soeben beschriebenen Verbindung entscheidend.

Es entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von 1 Theil des Methyläthers mit 5 Theilen Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor auf 180°.

Es siedet in Uebereinstimmung mit den Angaben der Literatur von 230–232° und zeigt eine Dichte von 1.089 bei 4°.

Beim Behandeln mit Brom im Ueberschuss liefert es nach 24 Stunden ein festes Bromid von der Zusammensetzung eines

Tribrompropylphenols. Dasselbe schmilzt bei 56°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, etwas schwerer in Ligroin, aus dem es in kleinen, glänzenden Nadeln krystallisirt.



Die Sulfosäure des Phenoläthers

wurde bereitet, um aus ihr, wie schon erwähnt, den Phenoläther absolut rein zu erhalten.

Sie bildet sich sehr leicht beim Behandeln des Phenoläthers mit concentrirter Schwefelsäure. Bleibt die Lösung in einer flachen Schale 3–4 Stunden an der Luft stehen, so scheidet sich die Sulfosäure in strahligen Krystallen aus. Auf Thon abgepresst, schmilzt sie alsdann bei 94–96°.



In Benzol und Toluol ist sie in der Wärme leicht löslich und kann dadurch von der anhaftenden Schwefelsäure getrennt werden. Sie krystallisirt beim Verdunsten des Lösungsmittels in feinen Nadeln vom Schmp. 95–96°.

Wird die rohe Sulfosäure aus concentrirter Schwefelsäure umkrystallisirt, so erhält man derbere Nadeln, die bei 120–122° schmelzen und die wasserfreie Säure darstellen. Werden diese aus wasserfreiem

Toluol umkrystallisirt, so ändert sich ihr Schmelzpunkt nicht. An der Luft geben sie wiederum die Säure vom Schmp. 94–96°.

Das Baryumsalz der Sulfosäure ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Eindunsten der Lösung in warzenförmigen Gebilden.

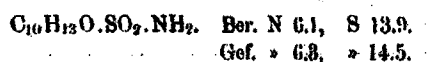
Analyse des bei 110° getrockneten Salzes:



Das Chlorid der Sulfosäure ist ein Oel von schwachem Geruch.



Das Amid der Sulfosäure wird daraus leicht erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 133°.

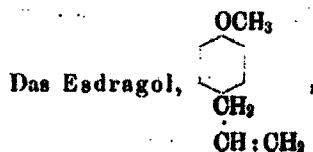


Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher der Wasserstoff von der ungesättigten Seitenkette des Anethols aufgenommen wird, erschien mir zuerst recht auffallend. Bei Durchsicht der Literatur fand ich jedoch, dass wiederholt bei ungesättigten Phenoläthern (Isogenoläther, Isosafrol etc.) eine Wasserstoffanlagerung beim Behandeln mit Natrium und Alkohol constatirt worden ist. Interessant ist es, wie Ciamician und Silber hervorheben, dass in derartigen Phenoläthern sich die beiden Gruppen:



durchaus verschieden verhalten, insofern als nur die erstere zur Wasserstoffaufnahme befähigt ist.

Genau so liegt die Sache beim Anethol. Während dieses leicht Wasserstoff aufnimmt, verhält sich das ihm isomere Esdragol bei der Reduction mit Natrium und Alkohol indifferent.



konnte leicht aus dem Esdragonöl (Ol. draconculi, Schimmel & Co.) herausfractionirt werden. Es sott bei 214–215° und war in dem untersuchten Oele zu ca. 40 pCt. enthalten.

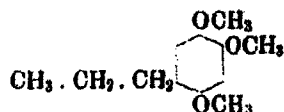
30 g Esdragol wurden mit 30 g Natrium und 300 g Aethylalkohol energisch behandelt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus der mit Wasser versetzten Lösung wurden 20 g eines Oeles vom Sdp. 212–216° zurückerhalten.

Da der Siedepunkt zur Beurtheilung der Frage, ob Wasserstoffaufnahme stattgefunden hatte, nicht entscheidend war (der Methyläther des Propylphenols siedet ebenfalls bei dieser Temperatur), so wurde die Fraction mit alkoholischem Kali unter Rückfluss gekocht, um vorhandenes Eadragol in Anethol überzuführen. Es liess sich leicht Anethol in reinem Zustande daraus erhalten. Ein Theil der Fraction wurde mit Schwefelsäure behandelt. Es gab keine Spur einer Sulfosäure, sondern verharzte vollkommen.

Das Eadragol ist also im Gegensatz zum Anethol der directen Wasserstoffaufnahme nicht fähig; dadurch ist ein weiterer Nachweis der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ in demselben erbracht.

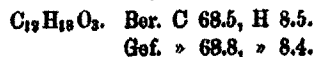
Das Asaron hingegen verhält sich wieder wie das Anethol. Es ist vor Kurzem von Gättermann¹⁾ synthetisch dargestellt worden und dadurch in Bezug auf seine Constitution sichergestellt.

Reducirt man das Asaron mit Natrium und Alkohol, so nimmt es zwei Wasserstoffatome auf und geht in einen Propyl-oxyhydrochinon-trimethyläther der Formel:



über. Es enthält eben, wie das Anethol, die Gruppe $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$.

Der Phenoläther ist ein farbloses, geruchloses, ziemlich dünnflüssiges Oel, das im Vacuum bei 38 mm von 159–160°, bei gewöhnlichem Druck von 258–260° siedet. Beim Abkühlen mit Kohlensäure und Aether erstarrt es zu einer festen Krystallmasse, die unterhalb 0° wieder schmilzt. Specif. Gewicht 1.038^{16°}_{4°}.



Ein unreines Dihydroasaron vom Sdp. 260–274° haben Ciamician und Silber²⁾ erhalten.

Soweit mir bekannt, ist die leichte Addition von Wasserstoff an Aethylenbindungen bisher nur bei Phenoläthern beobachtet worden, wie sie uns die Natur bietet.

Es bleibt die Frage offen, ob allgemein in Benzolderivaten die Gruppe $\text{OH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ reducirbar ist und sich in dieser Hinsicht anders verhält als die Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} : \text{CH}_2$.

¹⁾ Diese Berichte 32, 289.

²⁾ Diese Berichte 28, 2394.

Leider sind die betreffenden Verbindungen, diejenigen der Styrolreihe, recht schwer zu erhalten und verhältnissmässig wenig gekannt.

Es hat daher einiger Vorarbeiten bedurft, einen gangbaren Weg zur Darstellung derselben zu finden. Da derselbe gefunden ist, so werde ich bald Weiteres berichten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

225. W. Markownikoff: Einwirkung von Salpetersäure und Nitroschwefelsäure auf verschiedene Grenzkohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Die hier kurz mitgetheilten Untersuchungen¹⁾ waren, mit Ausnahme der Prüfungen der quaternären Paraffine, schon abgeschlossen, als wir aus dem Berichte der Londoner chem. Gesellschaft vom November erfuhren, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf die Isoparaffine von Hrn. Fr. Francis und S. Joung studirt worden ist. Das veranlasste uns, die Publication in deutscher Sprache so lange zu verschieben, bis wir uns wenigstens einen Kohlenwasserstoff von der Formel CR_4 verschaffen konnten.

Ohne die Priorität der HHrn. Francis und Joung zu berühren, halten wir es nicht für unnöthig, unsere Resultate zusammen zu fassen, da sie Substanzen verschiedener Structur betreffen und einige allgemeine theoretische Fragen beantworten, welche Francis und Joung in ihren Untersuchungen nicht berührt haben. Unsere Beobachtungen betreffs der Salpetersäure und Isoparaffine, sind auch etwas von denen der genannten Chemiker abweichend.

Unter den Grenzkohlenwasserstoffen verstehen wir ausser Paraffinen auch die Polymethylene C_nH_{2n} , die condensirten Polymethylene oder Polynaphtene, wie Dinaphtene $C_nH_{2n-2} = C_nH_{2n-1} - C_nH_{2n-1}$, Trinaphtene $C_nH_{2n-4} = C_nH_{2n-1} C_nH_{2n-2} C_nH_{2n-1}$ u. s. w. Diese, unter Ausscheidung von zwei oder vier Wasserstoffatomen aus zwei oder drei Molekülen gebildeten Naphtene sind auch gesättigte Verbindungen. Sie sind bis jetzt nur durch zwei Körper repräsentirt: das bei $271.5 - 274.5^\circ$ siedende Dioctanaphten $C_{16}H_{26}$ ²⁾ und das unlängst von J. Kursanoff³⁾ erhaltene, bei $234 - 236^\circ$ siedende und in der Kälte krystallinische Dihexanaphten $C_{12}H_{24}$. Diese Polyverbindungen befinden sich in dem hochsiedenden Theile der kaukasischen Naphta, in den Solar- und Schmier-Oelen.

¹⁾ Eine ausführliche Beschreibung ist an die Redaction des Journal f. pr. Chemie gerichtet und theilweise schon im J. R. Ph.-Ch. Ges. publicirt, 81, 47.

²⁾ Journ. russ. ph.-ch. Ges. 20, 117 (II). ³⁾ ib. 30, 235 (II).

Zur Nothwendigkeit, das Verhalten der Salpetersäure und der s. g. Salpeterschwefelsäuremischung zu den Kohlenwasserstoffen in's Klare zu bringen, sind wir durch einige theoretische Betrachtungen gekommen, welche durch die bei unseren Arbeiten gemachten Beobachtungen unterstützt wurden.

In vielen Fällen sind wir auf Erscheinungen gestossen, welche der allgemein verbreiteten Meinung, dass die Paraffine gegen starke Salpetersäure, sogar bei leichtem Erwärmen widerstandsfähig sind, widersprechen. Wir halten es deshalb der Mühe werth, die Beobachtungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe verschiedener Typen systematisch durchzuführen.

Die in sehr vielen Fällen gerechtfertigte theoretische Auffassung, von welcher wir ausgingen, kann folgender Weise formulirt werden. Die Wasserstoffe, oder irgend andere, elementare Atome der zusammengesetzten Moleküle sind desto schwächer gebunden und umtauschfähiger, je mehr sie den Einflüssen der anderen Atome, mit welchen sie sich in directem oder indirectem Zusammenhange befinden, unterworfen sind. Vergleicht man z. B. die Reactionsfähigkeit der Wasserstoff-Atome in Ammoniak, Hydroxylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, und Stickstoffwasserstoffsäure, $\begin{matrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{matrix} > \text{NH}$, so ist es von diesem Standpunkte leicht begreiflich, weawegen der Wasserstoff im letzteren Moleküle viel beweglicher ist, im Vergleiche mit den zwei Wasserstoff-Atomen des Hydroxylamins und besonders mit den drei Wasserstoff-Atomen des Ammoniaks. In der Stickstoffwasserstoffsäure wird das Wasserstoffatom nicht nur durch den, mit ihm in directer Verbindung stehenden Stickstoff beeinflusst, sondern auch durch zwei andere, mittlerweile gebundene Stickstoffatome. Im Hydroxylamin sind die Wasserstoffatome unmittelbar durch ein Stickstoffatom und indirect durch Sauerstoff beeinflusst, im Ammoniak aber sind sie nur von den Eigenschaften eines einzigen Stickstoffatoms abhängig.

Es versteht sich von selbst, dass diese Einflüsse nicht nur quantitativer, sondern auch qualitativer Natur sind, d. h. von dem individualen Charakter des einzelnen Elementes abhängig. Bei diesen Auseinandersetzungen muss man vielmehr die einzelnen Affinitätseinheiten der mehratomigen Elemente in's Auge fassen, nicht aber die damit verbundenen Wasserstoffatome. Wenn irgend ein anderes Elementaratom, z. B. Chlor, oder eine Gruppe an die Stelle des Wasserstoffes tritt, so äussert sich die Summe der gegenseitigen Einflüsse in einer anderen Form, doch bleibt der allgemeine Charakter der mehr oder weniger grossen Beweglichkeit derselbe. Wir nehmen die Wasserstoffverbindungen als Beispiel nur deswegen, weil die Eigen-

schaft des Wasserstoffes selbst als eines ziemlich indifferenten Elementes nur eine unbedeutende Rolle spielt, und dadurch der Charakter der von ihm besetzten Affinitäten deutlicher hervortritt. In den einfachsten organischen Molekülen, wie Kohlenwasserstoffen, wird die Regel auf folgende Weise zum Vorschein kommen: die tertiären Wasserstoffe werden grösstentheils leichter, als die secundären und diese letzteren leichter, als die primären ersetzt. Beim Chloriren und beim Nitriren ist die Regel in vielen Fällen bestätigt worden, und man könnte erwarten, dass die tertiären Paraffine und Polymethylene leichter durch Salpetersäure oxydirt werden und überhaupt reactionsfähiger sind, als ihre Isomeren von normaler Structur.

Es ergab sich, dass Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.535 nicht nur leicht alle in Untersuchung genommenen Paraffine der allgemeinen Formeln $R_3CH \cdot CHR_2$ und $ROHR_2$ ($R = CH_2$ oder einem normalen Alkyl) angreift, sondern dass die Einwirkung sehr energisch ist. Bei 0° werden diese Kohlenwasserstoffe nur langsam oxydirt, aber schon nach kurzem Schütteln ausserhalb der Kältemischung bemerkt man, dass die Reaction und die Temperatur so schnell steigt, dass die leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe bald in's Sieden gerathen und durch die gebildeten Gase und Dämpfe aus dem Gefässe herausgeschleudert werden. Als Oxydationsproducte erhält man in allen Fällen hauptsächlich Essigsäure, Kohlensäure und, in geringer Quantität, auch Oxalsäure¹⁾. Ausserdem wird aus Diisobutyl die Isobuttersäure und aus Diisocamyl eine höhere Fettsäure erhalten; zugleich werden auch krystallinische tertiäre Nitroderivate gebildet. Von letzteren wurde nur das aus dem Dimethylpropylmethan erhaltene Trinitrodimehylpropylmethan analysirt, dessen Formel augenscheinlich $(CH_3)_3C(NO_2) \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist. Seine nadelförmigen Krystalle schmelzen bei 95° . Die Quantität der aus Diisobutyl erhaltenen Nitroverbindung vom Schmp. $87 - 88^\circ$ war für die Analyse ungenügend. Wenn dieser Körper mit dem von Francis und S. Joung erhaltenen Trinitrodiisobutyl (Schmp. 91°) identisch ist, so müsste ihm, seiner tertiären Natur gemäss, die Formel $(CH_3)_3C(NO_2) \cdot C(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ entsprechen.

Das Verhalten der normalen Paraffine zu starker Salpetersäure wurde schon früher von verschiedenen Chemikern untersucht. Wir können nur die Angaben über ihre Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur bestätigen.

¹⁾ Wir haben auch wie Worstall (Centralbl. 1889, 966) das Entstehen der Bernsteinäure beobachtet; doch nur in dem Fällen, wenn ein Paraffin, wie bei Worstall, aus Naphta herkam und die Beimischung einer cyclischen Verbindung nicht ausgeschlossen war. Es bleibt noch zu entscheiden, ob die reinen Paraffine auch Bernsteinäure geben können.

Was die Isoparaffine von der Formel CR_4 anbetrifft, so haben wir die Gelegenheit gehabt, nur Trimethyläthylmethan in reinem Zustande zu prüfen. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die Salpetersäure nur langsam ein. Dieses Isomere ist aber jedenfalls weniger beständig, als normales Hexan. Während von diesem letzteren nur etwa $\frac{2}{3}$ bei fünfjähriger Berührung mit Salpetersäure in Lösung gegangen war, löste sich $\frac{1}{4}$ vom Isohexan im Laufe eines Monats.

Ein ganz anderes Verhalten zu den Grenzkohlenwasserstoffen zeigt die Salpetersäure, wenn sie in einer Mischung mit concentrirter Schwefelsäure angewendet wird. Diese Mischung wird gewöhnlich als ein noch stärkeres Oxydationsmittel betrachtet. Dabei ist vorausgesetzt, dass beide Säuren sich in einer gegenseitigen Lösung befinden, worin die Schwefelsäure nur Wasser entziehend wirkt und zur Erhaltung der Concentration der Salpetersäure dient. Wir betrachten diese Mischung als eine Nitroschwefelsäure oder Salpeterschwefelsäure, $SO_3O.NO_2$, die in überschüssiger Schwefelsäure gelöst ist. Zu Gunsten einer solchen Auffassung spricht die beim Zusammenmischen der Säuren sich entwickelnde Wärme und das Verhalten dieser Mischung zu verschiedenen organischen Verbindungen. Während die Salpetersäure mit tertiären Kohlenwasserstoffen schon einige Grad über 0° reagirt, beginnt die Einwirkung von Nitroschwefelsäure erst beim Erwärmen, und die niedrig siedenden Substanzen können darüber destillirt werden, ohne dass sie dabei eine beträchtliche Veränderung erleiden. In anderen Fällen aber, z. B. auf aromatische Verbindungen, übt sie eine stärkere nitrende Wirkung aus, als die Salpetersäure, was dadurch erklärt werden kann, dass in Salpeterschwefelsäure die Nitrogruppe leichter fähig ist, in einen doppelten Umtausch einzugehen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Nitroschwefelsäure allen Paraffinen gegenüber wirkungslos. Mit verschiedenen tertiären Paraffinen ist die Einwirkung nur beim Erhitzen von $48-85^\circ$ zu bemerken. Wenn aber das Erhitzen aufhört, so wird die Reaction nicht weiter fortschreiten, wie es mit Salpetersäure geschieht. Die Einwirkung hört auf, die Temperatur fällt, und eine tüchtige Mischung befördert nur ein schnelleres Abkühlen. Ausser bei den Kohlenwasserstoffen haben wir diese Erscheinung auch in vielen anderen Fällen bemerkt.

Die verschiedene Structur der Polymethylenkohlenwasserstoffe äussert sich vollkommen in der Art, wie bei Paraffinen. Wir haben schon früher bei einer anderen Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, dass Hexanaphten im Allgemeinen weniger reactionsfähig, als seine Homologen ist. Gegen Salpetersäure ist es ebenso beständig wie normales Hexan. Von seinen normalen Homologen beobachteten wir bei Penta- und Hepta-Methylen dieselben Eigenschaften. Sie oxy-

diren sich nur beim Erhitzen und dabei vollkommen regelmässig, indem sie in die zweibasischen Säuren derselben Kohlenstoffzahl übergehen. Von den Isonaphtenen haben wir Methyl- und Dimethyl-Pentamethylen, Methyl- und Dimethyl-Hexanaphtene untersucht. Die concentrirte Salpetersäure wirkt darauf im Allgemeinen energisch, ohne äussere Erwärmung. Es scheint, dass die Einwirkung ebenso wie bei den analog construirten Paraffinen desto lebhafter ist, je einfacher das Molekül des Kohlenwasserstoffes ist. Die dabei entstehenden Oxydationsproducte sind ganz andere, als bei Paraffinen. Man erhält hauptsächlich die zweibasischen Säuren, deren Zusammensetzung mit der Structur des Kohlenwasserstoffes in Beziehung steht, und aus einem und demselben Kohlenwasserstoff bilden sich gleichzeitig verschiedene Säuren. Grösstentheils entstehen in vorwiegender Menge Bernsteinsäure und Glutarsäure.

Um die Kenntnisse über die Einwirkung der Salpetersäure auf die Kohlenwasserstoffe zu ergänzen, bleibt nur noch übrig, die

γ -(geito)-Naphtene, $1.1-(\text{CH}_3)_n \text{CR}_2(\text{CH}_2)_n$, z. B. 1.1-Dimethylhexamethylen, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, zu erforschen, deren Vertreter noch nicht bekannt sind. Ihr chemischer Charakter wird wahrscheinlich dem der analog construirten quaternären Isoparaffine ähnlich sein.

Die Nitroschwefelsäure verhält sich gegen alle cyclischen Kohlenwasserstoffe vollständig ähnlich wie gegen die Paraffine. Die Einwirkung fängt nur beim Erhitzen an, und wir haben dabei die Bildung von Nitroproducten beobachtet. In dieser letzteren Beziehung ist die Reaction nicht nur mit Naphtenen, sondern auch mit Paraffinen erforschungswerth.

22. April

3. Mai

226. W. Markownikoff: Ueber die quaternären Paraffine CR_4 .
(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Je weiter und tiefer die Untersuchungen verschiedene Naphtentheile umfassen, desto öfter begegnet man darin Substanzen, welche den Chemikern wenig bekannt sind. Es ist nicht schwer vorauszusehen, dass die Vervollkommnung der Untersuchungsmethoden uns bald in die Möglichkeit setzen wird, die Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu gewinnen, welche durch die chemischen Prozesse der Natur in so colossaler Menge vorbereitet, aber vermittelt unserer

so müsste die Ketonmischung neben dem cyclischen Adipinketon auch Pinacolin enthalten, welches sich aus der Nitroverbindung bilden sollte, wie es die Formeln zeigen:



Um die Ketone von einander zu trennen, wurde die Mischung mit doppeltsohwefligsaurem Natrium behandelt, mit welchem nur das cyclische Keton in Verbindung tritt, und die Reactionsproducte mit leichtem Petroläther ausgezogen. Nach dem Abtreiben des Aethers erhielten wir etwa 2 g der Substanz, welche Menge vollständig genügend war, um die Identität mit dem Pinacolin nachzuweisen. Das Keton siedete bei 105–106°, B = 742 mm und hatte das specif. Gewicht $D_{15}^{20} = 0.8209$.

Die Analyse gab die Zahlen, welche der Formel $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ entsprachen. Pinacolin siedete unter denselben Bedingungen bei 106° (B = 756 mm); specif. Gewicht $D_{15}^{20} = 0.8254$. Das Semicarbazidderivat unseres Ketons zeigte den Schmp. 156–157°; das aus Pinacolin dargestellte schmolz bei 156–158°.

Trimethyläthylmethan. Der Kohlenwasserstoff wurde aus Naphta nach dreimaliger Nitrirung der Fraction 50–51° mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.235 bei 100° erhalten und durch Kochen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.4 gereinigt. Er ging vollständig bei 48.5° über (B = 739 mm) und zeigte das specif. Gewicht $D_{15}^{20} = 0.6646$. Die Analyse gab 83.41 pCt. C, 16.34 pCt. H. Die Formel C_8H_{14} fordert: 83.71 pCt. C, 16.28 pCt. H. Der Siedepunkt und das specif. Gewicht fallen vollständig mit den von uns für den synthetischen Kohlenwasserstoff gefundenen Werthen zusammen.

Dieser Kohlenwasserstoff findet sich augenscheinlich auch in der amerikanischen Naphta, was aus den Untersuchungen von S. Joung zu ersehen ist¹⁾. In der Fraction 49.5–49.6° hat S. Joung Pentamethylen nachgewiesen. Vergleicht man aber ihr specif. Gewicht $0.7035 \frac{15}{17}$ mit demjenigen des Pentamethylens $0.7506 \frac{20.5}{17}$ und dem Werth $0.6662 \frac{15}{17}$, welcher letzteren wir für Trimethyläthylmethan gefunden haben, so ist es einleuchtend, dass der bei 49.5° siedende Theil der amerikanischen Naphta, ausser Pentamethylen noch einen Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe enthält. Die von S. Joung beobachtete Beständigkeit dieser Mischung gegen rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur ist beweiskräftig genug dafür, dass man bestimmt sagen kann, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes als Trimethyläthylmethan sei.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1898, 907.

Die Nitroverbindung, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$, siedet in reinem Zustande ohne Zersetzung bei $167.5-167.8^\circ$ ($B = 748 \text{ mm}$). Sie ist krystallinisch, schmilzt bei 40° , hat einen dem Campher ähnlichen Geruch, ist leicht sublimirbar und in Alkohol, besonders aber in Petroläther, leicht löslich. Sie verflüchtigt sich leicht an der Luft und geht in ziemlich beträchtlicher Menge mit den Dämpfen der Lösungsmittel bei deren Abdestilliren über. Beim Nitriren des reinen Kohlenwasserstoffes wurde keine Spur von den primären Nitroverbindungen beobachtet.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in ein bei $101.5-102.5^\circ$ siedendes Amin, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$, über.

Das chlorwasserstoffsaurer Salz desamins ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt in kleinen Nadeln, die bei 245° noch nicht schmolzen.

Das Chloroplatinat ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und bildet ziemlich dicke, kurze, vierseitige, orange Prismen. Aus heissen gesättigten Lösungen scheiden sich glänzende, würfelähnliche Krystalle aus.

Das Chloraurat, $\text{C}_9\text{H}_{13} \cdot \text{NH}_2\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$, ist bedeutend schwerer löslich und wird sogleich in kleinen gelben Nadeln erhalten. Aus warmen Lösungen krystallisirt es in langen, dünnen, orangegelben Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei $186-187^\circ$ und fängt an, bei 196° sich zu zersetzen. 0.1709 g gaben $0.0766 \text{ g Au} = 44.70 \text{ pCt.}$, berechnet 44.63 pCt. Dasselbe Amin wurde auch aus reinem Pinacolinoxim in grösserer Quantität erhalten. Es siedete bei $102-103^\circ$ ($B = 747 \text{ mm}$). Es raucht nicht an der Luft und hat einen starken Geruch. Seine Platin- und Gold-Doppelsalze sind dem beschriebenen vollständig gleich. Eine Analyse des Goldsalzes gab 44.64 pCt. Au.

Das Oxim ist leicht zu erhalten, wenn man etwa 3 Stunden lang die Mischung der betreffenden Ingredientien, unter Zusatz von Wasser und etwas Alkohol und Aetznatron kocht. Beim Erkalten erstarrt das Oxim krystallinisch. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und dem Trocknen siedete es ganz constant bei 171.6° ($B = 748 \text{ mm}$) und schmolz bei $77-78^\circ$; die lufttrocknen Krystalle schmolzen bei $76-77^\circ$. Der Körper ist theilweise in Wasser und leicht in Alkohol und Petroläther löslich; er krystallisirt aus dem ersteren in kleinen hellen Prismen und aus dem Petroläther in ziemlich grossen Tafeln. Er ist sehr leicht flüchtig.

Synthetisches Trimethyläthylmethan ist von Gorjainoff¹⁾ aus tertiärem Butyljodid und Zinkäthyl erhalten und sehr ober-

¹⁾ Ann. d. Chem. 165, 107.

flächlich untersucht worden. Gorjainoff giebt ihm den Sdp. 43–48°. Der auf unsere Veranlassung von G. Ivanoff dargestellte Kohlenwasserstoff siedete nach seiner Reinigung ganz constant bei 49.5°. Nach dem Behandeln bei gewöhnlicher Temperatur mit starker Salpetersäure verändert sich der Siedepunkt nicht und die Analyse gab befriedigende Resultate.

Der Kohlenwasserstoff siedete bei 49.6–49.7° (B = 760 mm), specif. Gewicht $D_{0^{\circ}}^0 = 0.6662$; $D_{20^{\circ}}^{20} = 0.6488$. Starke Salpetersäure wirkt darauf bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam ein (während eines Monats ist nur etwa $\frac{1}{4}$ in Lösung gegangen); bei 100° aber wurde die Substanz schnell zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt.

Bemerkenswerth ist sein Verhalten zu verdünnter Salpetersäure. In einer Mischung mit Pentamethylen wird eine ziemliche Menge des Kohlenwasserstoffes durch Salpetersäure vom specif. Gewicht 1.235 schon bei 100° in seine Nitroverbindung übergeführt, in reinem Zustande aber ist er unter diesen Bedingungen kaum angreifbar, und die Einwirkung fängt erst bei 110° an. Die Reaction ist aber sehr träge und erst von 125° an wird eine ziemliche Menge des Kohlenwasserstoffes theils oxydirt, theils in seine Nitroverbindung übergeführt.

Unlängst hat Simanowitsch¹⁾ aus Isobutyljodid und Zinkäthyl einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 47.5–50° $D_{0^{\circ}}^0 = 0.7305$ erhalten. Er hat die Meinung ausgesprochen, dass diese Substanz Trimethyläthylmethan sei und durch die Isomerisation des Isobutyljodids entstanden ist. Die Bearbeitung mit rauchender Salpetersäure wird die Frage entscheiden, ob hier wirklich ein quaternäres Hexan vorhanden ist.

Tetramethylmethan, $C(CH_3)_4$. Bei den Untersuchungen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe aus Naphta hat Hr. Kossatkin eine Fraction ausgeschieden, die ziemlich constant um 9° sott. Nach dem Behandeln mit starker Salpetersäure ist der Körper meistens ungelöst geblieben. Diesem Verhalten nach ist hier das Vorhandensein des quaternären Pentans, welcher nach Lwoff bei 9° siedet, sehr wahrscheinlich.

¹⁾ Journ. russ. chem. Ges. 1899, 38.

227. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Entstehung eines Oxolactons bei der Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Nachdem ich in Gemeinschaft mit N. Knight¹⁾ gefunden hatte, dass sich die Phenylbrenztraubensäure so leicht mit Benzaldehyd zu einem Oxolacton vereinigt, war es für mich von grossem Interesse, nachzusehen, ob bei der Condensation desselben Aldehyds mit der gewöhnlichen Brenztraubensäure es nicht auch gelingen würde, ein Oxolacton zu erhalten.

Die Brenztraubensäure wurde zuerst von Claisen und Claparède²⁾ der Condensation mit Benzaldehyd unterworfen. Sie erhielten unter den von ihnen angewandten Reactionsbedingungen der Hauptsache nach die schon früher von Claisen und Antweiler³⁾ aus dem Cinnamyleyanid bereitete Cinnamylameisensäure und daneben einen gelblichen, gelatinösen, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslichen Niederschlag.

Zunächst arbeitete ich genau nach der von Claisen und Claparède gegebenen Vorschrift und beobachtete neben der Cinnamylameisensäure zwei andere, schön krystallisirende Körper. Der eine derselben, welcher später beschrieben werden soll, lässt sich aus dem gelatinösen Niederschlag gewinnen, der andere, welcher unter den Reactionsbedingungen von Claisen und Claparède nur in sehr geringer Menge auftritt, stellt prachtvoll, intensiv gelb gefärbte Krystalle vor und wird unter veränderten Reactionsbedingungen leicht in grösserer Menge erhalten.

Es lag die Vermuthung nahe, dass dieser Körper seine Entstehung einem anderen Mischungsverhältniss von Benzaldehyd und Brenztraubensäure verdanke. Die Untersuchung ergab, dass man denselben in grösster Menge erhält, wenn man in eine Mischung von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure unter guter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung einleitet und darauf das Reactionsgemisch 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Länger stehen zu lassen, hat keinen Zweck, da dadurch die Ausbeute nicht vermehrt wird.

Das auf diese Weise erhaltene Reactionsgemisch stellt einen dunkelbraunen, zähen Syrup vor. Zur weiteren Verarbeitung wurde derselbe in einem Schüttelcylinder mit kaltem Wasser heftig durchgeschüttelt, um so das Reactionsproduct von der überschüssigen Salzsäure zu befreien. Da jedoch nach dem Schütteln keine glatte Trennung der Schichten zu erreichen war, sollte dieselbe durch Zusatz

¹⁾ Diese Berichte 27, 2222.

²⁾ Diese Berichte 14, 2472.

³⁾ Diese Berichte 18, 2123.

von Aether bewirkt werden. Durch den Aether wurde ein Theil des Oels aufgenommen, während sich gleichzeitig ein dicker krystallinischer Niederschlag abschied. So gut wie möglich wurde die wässrige Lösung mit einer Pipette entfernt und der Niederschlag von der dunkel gefärbten, ätherischen Lösung durch Absaugen getrennt. Der mit Aether ausgewaschene Niederschlag stellt ein fein krystallinisches, hellgelb bis orangegelb gefärbtes Pulver vor. Die Menge desselben kommt annähernd gleich der Menge der angewandten Brenztraubensäure. Die in Aether löslichen Producte wurden bisher noch nicht untersucht.

Zur weiteren Reinigung wird der gelbe Niederschlag am besten aus Eisessig oder Chloroform umkrystallisirt und so in schönen, messbaren Krystallen erhalten, die bei 167° schmelzen und in ihrer Farbe der Vulpinsäure sehr ähnlich sind. Ausser in den genannten Lösungsmitteln löst sich der Körper in Benzol und Alkohol, ist dagegen so gut wie unlöslich in Aether, Ligroin und Wasser.

Ueber die Krystallmessung theilt mir Hr. Privatdocent Dr. Bruhns Folgendes freundlichst mit.

Gelbe Krystalle.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 0.6341 : 1 : 0.5540. \quad \beta = 78^{\circ} 24'$$

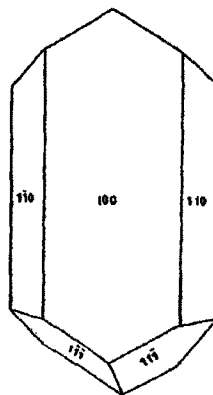
Auftretende Formen:

$$\infty P \infty (100), \infty P (110), + P (111).$$

Die Krystalle sind meist tafelförmig nach $\infty P \infty$. Ganz schmal und selten tritt eine nicht näher bestimmbare negative Pyramide auf. Sämmtliche Flächen sind etwas gestreift oder gerundet, die Reflexe sind in Folge davon im Allgemeinen nicht sehr scharf.

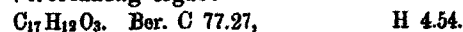
Die Messung ergab:

	Gemessen	Berechnet
$110 : \bar{1}\bar{1}0$	$63^{\circ} 42'$	—
$11\bar{1} : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$49^{\circ} 8'$	—
$100 : 11\bar{1}$	$59^{\circ} 1'$	—
$110 : 11\bar{1}$	$48^{\circ} 44'$	$48^{\circ} 55'$
$110 : \bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$77^{\circ} 12'$	$77^{\circ} 25'$



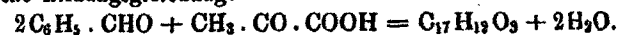
Die Ebene der optischen Axen liegt in der Symmetrieebene, auf $\infty P \infty$ tritt eine optische Axe schief nach oben aus. Der Pleochroismus ist sehr schwach.

Die Verbrennung ergab:



Gef. » 77.37, 77.67, 77.66, » 4.79, 4.35, 5.1.

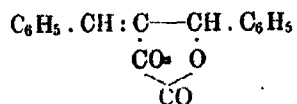
Für einen Körper der Formel $C_{17}H_{12}O_3$ ergibt sich folgende einfache Bildungsgleichung:



Die Abspaltung des einen Wassermoleküls muss auf einen Condensationsprocess zurückgeführt werden, und zwar unter Bildung einer doppelten Kohlenstoffbindung. Dieser Voraussetzung entsprechend, vermag die Verbindung in Chloroformlösung Brom zu addiren. Dabei bildet sich vorzugsweise ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Additionsproduct vom Schmp. 135°; daneben entsteht noch ein anderer, in kleinen Wäzchen krystallisirender, ebenfalls farbloser Körper vom Zersetzungspunkt 209°. Die Addition findet jedoch nicht quantitativ statt, sondern es bleibt stets ein Theil des gelben Körpers unangegriffen, der sich leicht durch seine Unlöslichkeit in kaltem Aether trennen lässt. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom entsteht unter Bromwasserstoffbildung ein bromreicherer, farbloser Körper.

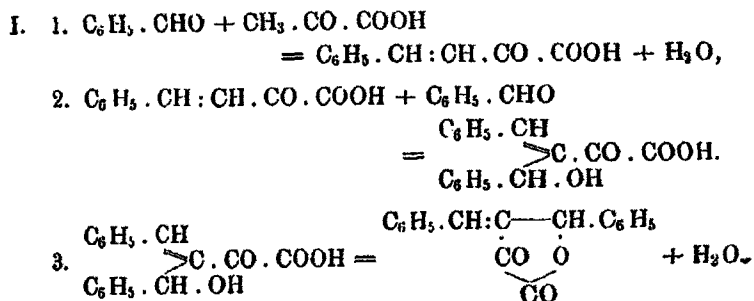
Auf Grund hiervon kann man annehmen, dass der Körper die Atomverkettung $C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CO$ enthält. So wie das Benzalacetone und noch mehr das Dibenzalacetone zeigt auch dieser Körper eine ausgesprochene gelbe Farbe. Er reagirt neutral, mithin kann er keine freie Carboxylgruppe enthalten. Mit Natronhydrat oder Barythydrat in der Kälte wird er in farblose bis schwach gelbliche, neutral reagirende Salze übergeführt, aus denen Salzsäure den ursprünglichen Körper wieder abscheidet. Dies Verhalten lässt sich ungezwungen nur durch das Vorhandensein eines Lactonringes erklären.

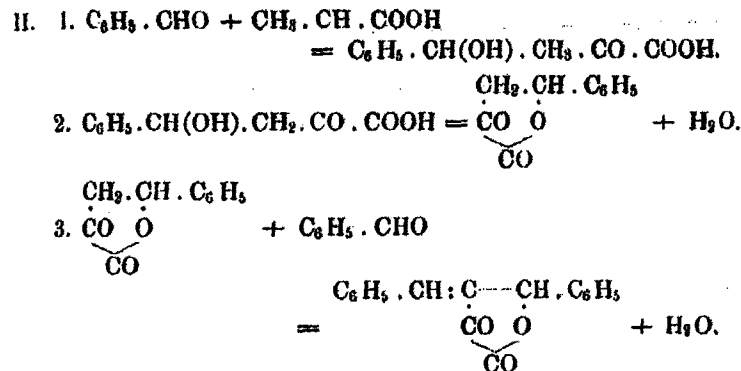
Diese Beobachtungen, im Zusammenhang mit der Entstehung des Körpers aus 2 Molekülen Benzaldehyd und 1 Molekül Brenztraubensäure, führen auf die Constitution:



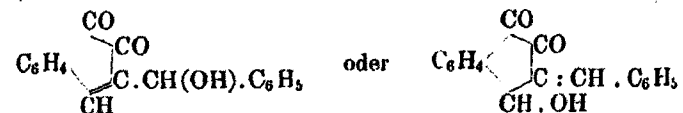
Der gelbe Körper ist also als ein α -Oxo- β -Benzylden- γ -Phenylbutyrolacton anzusprechen.

Der Process seiner Bildung lässt sich in zweierlei Weise auffassen:



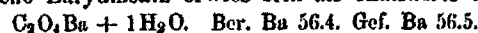


Zwischen den beiden Möglichkeiten des Reactionsverlaufes müssen weitere Versuche entscheiden. Auch die sonst beobachteten Reactionen des gelben Körpers werden befriedigend durch die aufgestellte Formel erklärt. So die leicht erfolgende Abspaltung von Benzaldehyd beim Erwärmen mit Natronlauge, die ja auch bei dem Benzalaceton und der Cinnamylameisensäure beobachtet worden ist. Durch Erwärmen mit Salpetersäure wird gleichfalls in erster Linie Benzaldehyd gebildet, der dann bei längerer Einwirkung der Salpetersäure in Benzoesäure übergeht. Andere aromatische Säuren konnten nicht beobachtet werden, sodass dadurch die Formeln:



auf Grund deren man bei der Oxydation Phtalsäure erwarten sollte, ausser Betracht kommen.

Ferner würde der Körper in alkalischer Lösung der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, in der Hoffnung, als Rest der Brenztraubensäure Mesoxalsäure nachweisen zu können. Das erhaltene schwer lösliche Baryumsalz erwies sich als oxalsaures Baryum.



Wahrscheinlich widersteht Mesoxalsäure der Oxydation in alkalischer Lösung nicht.

Salze der α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Hydroxy- γ -Phenylbuttersäure.

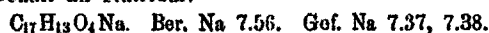
1. Natriumsalz. Um zu dem Natriumsalz der dem Lacton zu Grunde liegenden Hydroxysäure der Formel:



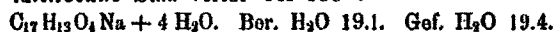
zu gelangen, verfährt man am besten in der folgenden Weise:

Man pulverisirt das gelbe Lacton (1 Mol.-Gew.) möglichst fein in einem Mörser und giebt dazu eine concentrirte Lösung von wenig mehr, als einem Mol.-Gew. Natronhydrat in Wasser. Zuerst löst sich Alles mit gelber Farbe auf und nach kurzer Zeit beginnt, oft ganz plötzlich, die Ausscheidung eines fast farblosen Krystallbreies, der mit der Pumpe scharf abgesaugt wird. Aus der Mutterlauge gewinnt man das Lacton zurück durch Zusatz von Salzsäure. Es entsteht zuerst eine milchige Trübung, die alsbald einer gelben, festen Abscheidung Platz macht.

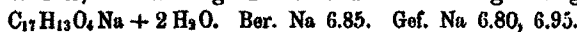
Der abgesaugte Kuchen wird nach dem Trocknen auf einem Thonteller aus möglichst wenig Wasser umkrystallisirt und so in schönen, flachen, fast farblosen Nadelchen erhalten. Dieselben enthalten Krystallwasser, welches bereits im Vacuum theilweise weggeht, sich aber bei 100° ohne Zersetzung des Rückstandes verjagen lässt. Die bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz zeigte folgenden Gehalt an Natrium:



Das lufttrockne Salz verlor bei 100°:



Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum enthält das Salz noch 2 Mol. Wasser, wie die folgenden Natriumbestimmungen zeigen:



Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser. Die wässrige Lösung ist nur wenig gelb gefärbt und reagirt neutral. Ferner ist dasselbe gut löslich in Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung nur sehr langsam durch Aether zur Abscheidung gebracht.

Baryumsalz. Man kann das Baryumsalz in analoger Weise wie das Natriumsalz erhalten durch Aufspaltung des Lactons mit Barytwasser in der Kälte. Das so gewonnene Salz zeigt aber leicht durch beigemengten kohlen sauren Baryt zu hohen Baryumgehalt:



Viel einfacher gelangt man zu demselben Salz, indem man zu einer concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes eine Lösung von Chlorbaryum setzt. Auf diese Weise fällt das Salz als ein weisser, nicht krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtsconstanz den folgenden Baryumgehalt zeigt:



Silbersalz. Bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer Lösung des Natriumsalzes entsteht zuerst eine milchige Trübung. Nach einiger Zeit scheidet sich das Silbersalz in gelatinösem Zustand aus; wenn man dann etwa 12 Stunden stehen lässt, ist an Stelle der gelatinösen Ausscheidung ein weisser, körniger Niederschlag ge-

treten. Derselbe wird abfiltrirt und mit Wasser, worin er nicht ganz unlöslich ist, ausgewaschen und am besten im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei leicht oberflächlich Färbung auftritt.

Die Silberbestimmungen ergaben:

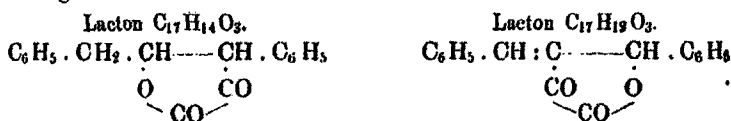
$C_{17}H_{13}O_4Ag$. Ber. Ag 27.76. Gef. Ag 27.72, 27.54, 27.77.

Aus allen Salzen lässt sich das gelbe Lacton zurückgewinnen.

Nach der Untersuchung der Salze lässt sich an der Lactonnatur des Körpers nicht mehr zweifeln.

Während die früher beschriebenen, aus der Phenylbrenztraubensäure und dem Oxalessigester entstehenden Oxolactone Metallverbindungen gaben nach Art des Acetessigesters, ohne Aufspaltung des Lactonrings¹⁾, findet bei dem vorliegenden Oxolacton eine Aufspaltung des Lactonringes statt unter Bildung der Salze der dem Lacton zu Grunde liegenden Hydroxysäure. Entsprechend diesem Unterschied gelingt es z. B. bei dem oben beschriebenen Natriumsalz nicht, das Natrium mit Benzoylchlorid gegen Benzoyl auszutauschen, es wird vielmehr bei der Einwirkung von Benzoylchlorid das gelbe Lacton zurückgebildet.

Diese Unterschiede werden durch die verschiedene Constitution bedingt:



Das erstere Lacton $C_{17}H_{14}O_3$, welches aus der Phenylbrenztraubensäure entsteht, enthält eine zwischen C_6H_5 und CO stehende CH-Gruppe, die ihren Wasserstoff durch Metalle austauschen lässt, während das Lacton $C_{17}H_{12}O_3$ eine analoge CH-Gruppe nicht mehr enthält.

Was die Bildung des Lactons $C_{17}H_{12}O_3$ durch Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure anlangt, so ist darauf hinzuweisen, dass hier wohl der erste Fall einer Condensation vorliegt, bei der 2 aromatische Aldehydmoleküle mit ein und derselben Methylgruppe in Reaction treten. Es soll versucht werden, ob unter geeigneten Bedingungen auch andere Methylgruppen, wie z. B. die der Essigsäure, analog reagiren können.

Ich habe das vorliegende Oxolacton auch der Reduction unterworfen und bin dabei zu einer farblosen Oxysäure gelangt, über die ich bald berichten werde.

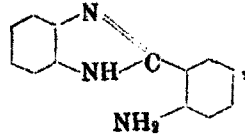
Strassburg i. Els., Mai 1899.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2146.

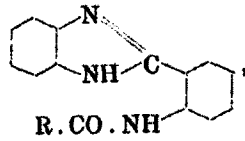
228. St. von Niementowski: Ueber neue Arten
der Anhydroverbindungen.

(VI. Mittheilung zur Kenntniss der Anhydroverbindungen¹⁾)
[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau am 1. Mai 1899.]
(Eingegangen am 15. Mai.)

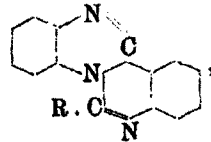
Im Laufe meiner in letzter Zeit fortgesetzten Studien der (β)-*o*-Aminobenzimidazole,



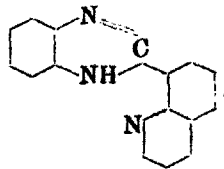
habe ich einige neue Arten von Derivaten dieser Körper aufgefunden. Als den Muttersubstanzen nächstliegend sind die Acylderivate der *o*-Aminobenzimidazole zu nennen,



dann kommen Körper, welche aus diesen durch Wasseraustritt entstanden sind,



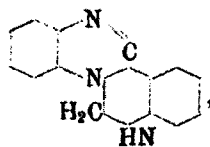
die als eine neue Art von Dianhydroverbindungen aufgefasst werden dürfen und zum (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol in demselben Verhältnis stehen wie das Hobrecker'sche Aethenyltoluylendiamin zum *m-p*-Toluylendiamin; schliesslich wurde auch eine Verbindung vom Charakter der Chinolinbasen durch Behandlung des (β)-*o*-Aminobenzimidazols nach der Skraup'schen Methode dargestellt:



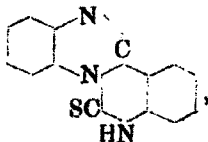
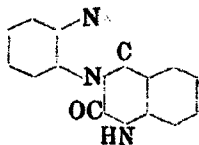
Am zahlreichsten repräsentirt sind die Verbindungen der zweiten Art. Es sind hier einige Körper aufgefunden worden, welche als

¹⁾ Diese Berichte 19, 715; 20, 1874; 25, 860; 30, 3062; 31, 314.

Derivate der in freiem Zustande noch unbekanntem Dihydrodianhydrobase:



aufgefasst werden dürfen. Dieselben enthalten Sauerstoff oder Schwefel,



und entstehen durch Einwirkung von Carbamid, Phosgen, Chlorameisensäureester oder Schwefelkohlenstoff auf (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol; die sauerstoffhaltigen bilden sich auch durch Oxydation der normalen Dianhydroverbindungen, z. B. aus Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol.

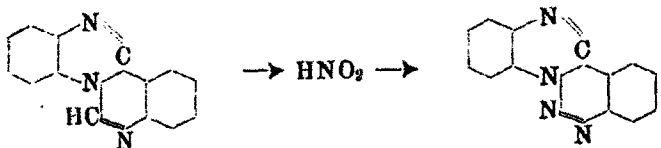
Bezüglich der Nomenclatur der neuen Verbindungen sei Folgendes bemerkt: Damit durch Schaffung neuer Stammbezeichnungen keine Verwirrung entstehe, bin ich im Rahmen der bis jetzt üblichen Benennungen der Anhydroverbindungen verblieben und habe mit ihrer Hülfe Namen für neue Körper wie folgt gebildet: Ich behalte überall als Stamm den Namen der Muttersubstanz, z. B. (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol, (β)-*o*-Amino-*p*-tolyl-*m*- (resp. *p*-)tolimidazol, . . . und vervollständige denselben durch die Bezeichnung desjenigen Radicals, welches in der betreffenden Reaction in das Molekül des ursprünglichen Benzimidazols eingefügt wurde. Hierdurch entstehen die Namen: Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol und Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol zur Bezeichnung der Einwirkungsproducte der Ameisensäure resp. des Harnstoffs auf (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und die Namen (β)-*o*-Acetamino-*p*-tolylbenzimidazol und (β)-*o*-Benzamino-*p*-tolylbenzimidazol für solche Derivate des (β)-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazols, welche an Stelle eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe das Acetyl- resp. Benzoyl-Radical enthalten. Diese Nomenclatur hat vor anderen, vielleicht rationelleren, den Vorzug der Uebersichtlichkeit und des Wiedergebens der genetischen Beziehungen der neuen Verbindungen zu den schon bekannten Benzimidazolen.

Zur allgemeinen Charakteristik der neuen Verbindungen übergehend, will ich mit der am besten untersuchten Klasse der Dianhydroverbindungen anfangen. Sie entstehen, analog den einfachen

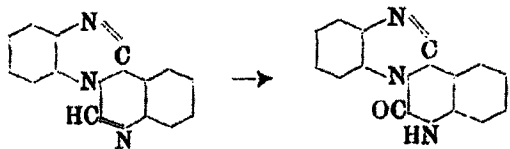
Benzimidazolen, durch Einwirkung organischer Säuren, ihrer Anhydride oder Amide auf (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und dessen Homologe. Gewöhnlich bilden sich gleichzeitig als Nebenproducte die entsprechenden Acylverbindungen; durch trockne Destillation kann in solchen Fällen das Rohproduct leicht in die Dianhydroverbindung übergeführt werden. Die Dianhydroverbindungen sind gleich den Benzimidazolen Basen, sie lösen sich leicht in Säuren und sind meistens in Alkalien unlöslich. In den Salzen binden sie ein oder zwei Moleküle einer einbasischen Säure, was hauptsächlich von den Bedingungen der Darstellung des Salzes abhängt. Sie sind minder beständig, als die einfachen Benzimidazole; während jene mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° unverändert vertragen, werden diese meistens schon durch Kochen unter gewöhnlichem Druck mit verdünnten Säuren oder Alkalien, manchmal sogar durch Kochen mit Wasser, in die zugehörigen Aminobenzimidazole und organischen Säuren gespalten. Die geringere Beständigkeit der neuen Verbindungen ist eine Folge ihrer Structur, sie enthalten einen sechsgliedrigen Ring, in welchem offenbar grössere Spannung der Affinitäten herrscht, als im fünfgliedrigen Ring. Die Verhältnisse sind hier ganz analog denjenigen, die ich schon früher an Azimidverbindungen der Benzimidazole nachgewiesen habe; sie sprechen für eine Erweiterung der Baeyer'schen Spannungstheorie auf heterocyclische Systeme.

Als allgemeine charakteristische Merkmale der Dianhydroverbindungen können wahrscheinlich folgende Umsetzungen gelten:

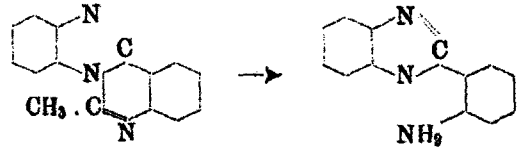
Durch Einwirkung des Amylnitrits oder der Alkalinitrite auf saure Lösungen der Dianhydroverbindungen entstehen die entsprechenden Azimidverbindungen, z. B. aus der einfachsten Methenyldianhydrobase das Azimid des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols,



Oxydirende Agentien, am besten Chromsäure in eisessigsaurer Lösung, führen das Methenyl-(β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und seine Homologen in entsprechende Carbonylderivate über, z. B.



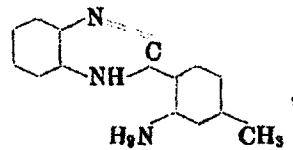
Durch energische Reductionen, z. B. mittels Natrium und Alkohol, wird der sechsgliedrige Ring unter Bildung des entsprechenden Aminobenzimidazols aufgespalten:



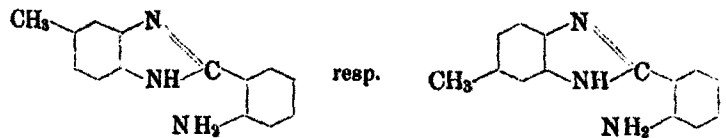
Die Allgemeinheit dieser drei Reactionen wird insofern mit Vorbehalt mitgeteilt, als dieselben nur an einigen speziellen Fällen genau untersucht sind.

In organischen Lösungsmitteln sind die Dianhydroverbindungen meistens leicht löslich und krystallisiren gewöhnlich in Nadeln; in seltenen Fällen wurde die Neigung zur Bildung colloidalen Massen beobachtet, z. B. am Aethenyl-(*p*)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m*- (resp. -*p*)-tolimidazol.

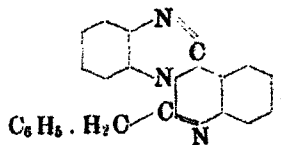
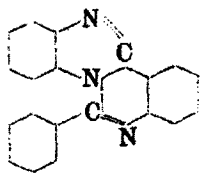
In homologen Reihen, der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-10}N_2$, derjenigen Dianhydroverbindungen, welche sich von demselben Aminophenylbenzimidazol ableiten, lässt sich eine Regelmässigkeit in den Schmelztemperaturen bemerken: die Verbindung schmilzt nämlich desto niedriger, je schwerer das Radical ist, welches das Wasserstoffatom der Methingruppe des sechsgliedrigen Ringes ersetzt, vorausgesetzt, dass Derivate mit Radicalen derselben homologen Reihe verglichen werden. Von den Derivaten des einfachsten (*p*)-*o*-Aminophenylbenzimidazols schmilzt die Methenylverbindung $C_{14}H_8N_2$ bei 227° , die Aethenylverbindung $C_{15}H_{11}N_2$ bei 177° und die Propenylverbindung $C_{16}H_{13}N_2$ bei 147° ; in der Reihe des (*p*)-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazols,



schmilzt die Methenylbase $C_{15}H_{11}N_2$ bei ca. 215° , während die Aethenylbase $C_{16}H_{13}N_2$ bei $187-189^\circ$ schmilzt; in der Reihe der isomeren Base, unter den Abkömmlingen des (*p*)-*o*-Aminophenyl-*m*- (resp. -*p*)-tolimidazols,



zeigt die Methenylbase $C_{15}H_{11}N_3$ Schmp. 237° und die Aethenylbase $C_{16}H_{13}N_3$ Schmp. 160° . Sogar zwei Dianhydrobasen folgender Structur:

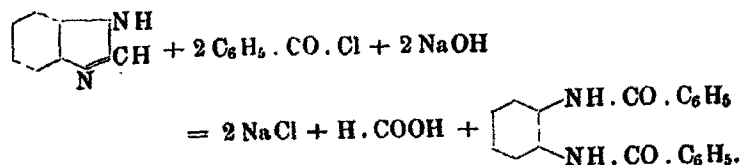


fügen sich der Regel, da die erste bei 239° und die zweite bei 196° schmilzt.

Diejenigen Derivate, welche sich vom Dihydrodianhydring ableiten, das Carbonyl-(ρ)-*o*-aminophenylbenzimidazol und das Thiocarb-(ρ)-*o*-aminophenylbenzimidazol, nähern sich in allen ihren Eigenschaften den Dianhydroverbindungen, nur sind sie widerstandsfähiger als jene gegen zersetzende Einflüsse von Säuren, Alkalien und Wasser, schmelzen höher, in der Nähe von 300° , und lösen sich schwerer in organischen Lösungsmitteln.

Die Acylderivate der (ρ)-*o*-Aminophenylbenzimidazole entstehen in der Regel neben den Dianhydroverbindungen und können von jenen auf Grund ihrer geringeren Löslichkeit in organischen Solventien getrennt werden. Die Acylderivate schmelzen höher als diejenigen Dianhydroverbindungen, welche aus ihnen durch Condensation entstehen. Es sind das neutrale Körper vom Charakter des Acetanilids, welche leicht verseift werden können.

Gelegentlich der Darstellung der Benzoylderivate habe ich einige Beobachtungen von allgemeinerem Interesse gemacht. Nach E. Bamberger's und Berlé's¹⁾ Untersuchungen werden die Benzimidazole durch Benzoylchlorid und Natronlauge unter Aufspaltung des Imidazolringes in Dibenzoylderivate der Diamine übergeführt. Sehr leicht erfolgt diese Reaction beim Gl^oxalin, dem einfachsten Benzimidazol, *m*-Methylbenzimidazol und dem Nitrobenzimidazol, Schmp. 203° ; in allen Fällen wird das β -Kohlenstoffatom des Imidazolringes als Ameisensäure ausgeschieden.



¹⁾ E. Bamberger und B. Berlé, Ann. d. Chem. 273, 342.

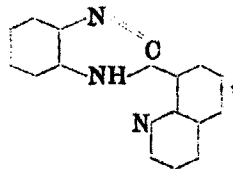
Die Spaltung erfolgt schwerer, wenn das (β)-Kohlenstoffatom mit weiteren Radicalen verbunden ist, wenn es demnach nicht als Ameisensäure, sondern als Essigsäure oder dergl. bei der Spaltung austreten muss; dieses hat Bamberger schon beim β -Methylbenzimidazol beobachtet. Noch extremer sind die Verhältnisse bei den von mir nach dieser Richtung untersuchten Substanzen. (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und seine Homologen liefern als Product der Benzoylirung nach Schotten und Baumann's Verfahren einfache, in der Aminogruppe substituirte Benzoylderivate, ihr Benzimidazolring ist unangegriffen geblieben. Aus meinen Beobachtungen geht hervor, dass die von Bamberger und Berlé studirte Aufspaltung des Imidazolringes keine allgemeine Reaction ist, sie beschränkt sich wahrscheinlich auf das Glyoxalin und einige einfache Derivate desselben, ist aber nicht durchführbar an den in β -Stellung phenylirten Benzimidazolen, und auch an Bromderivaten der einfachen Benzimidazole, was ich in einer in Gemeinschaft mit Hrn. Wlod. Baczynski durchgeführten Arbeit feststellte.

Noch mehr auffallend ist die Thatsache, dass auch bei den Dianhydroverbindungen das Benzoylchlorid und Natronlauge ohne Einwirkung bleibt, und auch der sonst nur wenig beständige sechsgliedrige Ring einer Aufspaltung unzugänglich ist. Von dieser Regel habe ich nur eine Ausnahme beobachtet; das Benzylcarb-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol erlang zum geringen Theil bei Schotten-Baumann's Reaction einer Hydrolyse, indem es ein (β)-*o*-Phenylacetaminophenylbenzimidazol ergab:



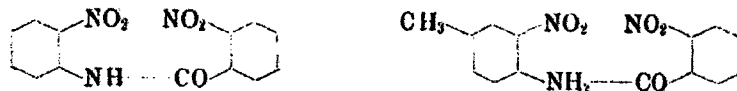
doch blieb auch hier der fünfgliedrige Imidazolring unangegriffen.

In der dritten Klasse der neuen Verbindungen ist bisher nur ein einziger Körper, das (β)-*o*-Chinolubenzimidazol oder *o*-(β)-Benzimidazolchinolin,

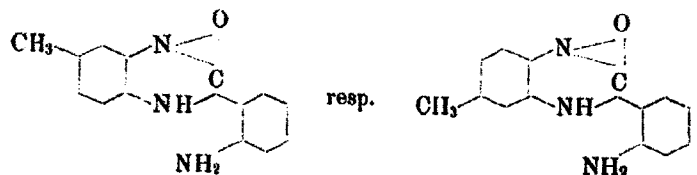


dargestellt worden, da indess seine Reinigung sehr mühsam ist, habe ich den Körper nicht genau untersuchen können und kann vorläufig nur soviel hervorheben, dass er eine zweisäurige Base darstellt, deren Sulfat der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ entspricht.

Die als Ausgangsmaterial zur Untersuchung nothwendigen (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazole habe ich nach den früher beschriebenen Methoden ¹⁾ oder auch durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt. Das *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid und das *o*-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid,



habe ich durch Condensation der entsprechenden Nitramine mit *o*-Nitrobenzoylchlorid dargestellt. Bei der Reduction dieser Nitrokörper entstanden in der Regel neben den Benzimidazolen auch Diaminoderivate, beim *o*-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid ausserdem noch ein dritter Körper, Schmp. 240°, scheinbar isomer oder in der Zusammensetzung nur um 2 Wasserstoffatome verschieden vom *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid, Schmp. 137°, welcher ein Stereoisomeres von diesem oder wahrscheinlicher einen Oxanhydrokörper,



darstellt.

Das experimentelle Material ist in dieser Arbeit in fünf Abschnitte eingetheilt:

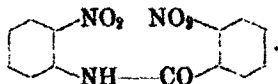
- I. *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilide und ihre Reductionsproducte.
- II. Acyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazole.
- III. Dianhydroverbindungen.
- IV. Dihydrodianhydroverbindungen:
 - a) Sauerstoffhaltige Derivate.
 - b) Schwefelhaltige Derivate.
- V. Chinolinbenzimidazole.

Das, was in dieser Mittheilung über *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid, *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid, Aethenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Thiocarb-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol und (β)-*o*-Chinolinbenzimidazol mitgetheilt ist, stützt sich hauptsächlich auf die von meinem Assistenten, Hrn. Stanislaus Kozakowski, ausgeführten Experimente. Seinen Antheil an dieser Arbeit hebe ich noch besonders durch Nennung seines Namens in den Ueberschriften der betreffenden Kapitel hervor.

¹⁾ Diese Berichte 30, 3066.

I. *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilide und ihre Reductionsproducte.

o-Nitrobenz-*o*-nitranilid.
(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)



Das zur Darstellung des Körpers notwendige *o*-Nitrobenzoylchlorid wurde aus Phosphorpentachlorid und *o*-Nitrobenzoesäure gewonnen. Bei dieser Gelegenheit wurden die Angaben von Claisen¹⁾ bezüglich der explosionsartigen Zersetzlichkeit des Chlorids bei der Destillation, auch bei stark vermindertem Druck, bestätigt gefunden; wir begnügten uns mit der Verwendung des Rohproductes, welches aus äquimolekularen Mengen beider Componenten nach Abdestilliren des Phosphoroxychlorids und Verjagen der Salzsäure bei 30 mm Druck im Wasserbade resultirte. Dieses wurde im Rundkolben mit äquimolekularen Mengen *o*-Nitranilin zusammengebracht und nach Ablauf der ersten, sehr heftigen Reaction so lange im Wasserbade erhitzt, als noch Salzsäuredämpfe entwichen. Die erhärtete Reactionsmasse wurde im Mörser verrieben, mit Wasser und heissem Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol oder besser aus Eisessig umkrystallisirt. Zu Reductionszwecken kann das mit Alkohol ausgewaschene Product direct verwendet werden.

0.2330 g Sbst.: 0.4595 g CO₂, 0.065 g H₂O.

0.19775 g Sbst.: 26.4 ccm N (17.5°, 737 mm).

C₁₃H₉N₃O₅. Ber. C 54.35, H 3.13, N 14.63.

Gef. » 53.78, » 3.09, » 14.97.

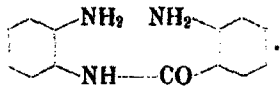
o-Nitrobenz-*o*-nitranilid bildet blassgelbe, fast farblose Nadeln vom Schmp. 167—168°. Es ist sehr lichtempfindlich: durch monatelanges Stehen im directen Sonnenlichte wurde es dunkelbraun, es schmolz niedriger, bei ca. 157°, und enthielt jetzt eine, aus Alkohol in rothen, zu Warzen vereinigten Nadelchen krystallisirende Substanz, welche bei ca. 133—136° schmolz; vorläufig war indess die Menge der Substanz, über die ich verfügte, zu gering, um den Körper genauer zu untersuchen. *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid ist in den meisten organischen Solventien sehr schwer löslich; verhältnissmässig am besten löst es sich in heissem Eisessig und Aceton, bedeutend schwerer in Alkohol, Benzol und Toluol, äusserst schwer in Wasser. In Alkalilauge ist es schon in der Kälte löslich und wird daraus auch nach kurzem Kochen unverändert ausgefällt. Ziemlich widerstandsfähig erweist es sich auch gegenüber Säuren: Durch vierständiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120° mit überschüssiger con-

¹⁾ L. Claisen und J. Shadwell, diese Berichte 12, 351; L. Claisen und C. M. Thompson, diese Berichte 12, 1943.

centrirter Salzsäure wurde kaum der zehnte Theil der ursprünglichen Masse in *o*-Nitranilin und *o*-Nitrobenzoesäure gespalten. Diese grosse Beständigkeit der Verbindung ist besonders auffallend im Vergleich zur leichten Verseifbarkeit des *o*-Nitracetanilids¹⁾, sie hängt hier offenbar mit der Eigenthümlichkeit des Säurerestes zusammen.

Reduction des *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilids.

o-Aminobenz-*o*-aminoanilid.
(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)



Die Reduction des *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilids wurde vorerst in kleinerem Maassstabe mit verschiedenen Agentien und unter verschiedenen Bedingungen ausprobiert, da es sich um Auffindung günstigster Reactionsverhältnisse handelte, unter welchen der Diaminokörper oder

mitteln umkrystallisirte (*p*)-*o*-Aminophenylbenzimidazol in Alkalien unlöslich ist. Wurden zur Reduction des Nitrokörpers Zinn oder Zinnchlorür angewandt, so hat es sich als zweckmässig erwiesen, das Zinndoppelsalz aus dem rohen Reductionsproducte auszukrystallisiren und besonders zu verarbeiten.

Zur genaueren Orientirung über die quantitativen Verhältnisse der Reaction seien folgende Beispiele angeführt:

80 g *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid wurden allmählich mit 330 g Zinnchlorür und 440 g roher 32-procentiger Salzsäure reducirt. Die Reaction verläuft energisch unter bedeutender Wärmeentwicklung. Ausbeute: 25 g reinen (*p*)-*o*-Aminophenylbenzimidazols, 10 g eines Gemisches mit *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid vom Schmp. 120—170° — zusammen ca. 60 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Aus den letzten Laugen wurden 0.5 g unverändertes Nitrobenznitranilid zurückgewonnen.

20 g *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid, 87 g Zinn und 230 g rohe Salzsäure vom specif. Gewicht 1.16 wurden nach Ablauf der ersten, sehr energischen Reaction mit weiteren 170 g Salzsäure versetzt und vier Stunden lang über freiem Feuer bis zum Sieden erwärmt. Aus der alkalisirten Reaktionsmasse wurden durch erschöpfende Extraction mit Aether folgende Fractionen ausgezogen: 5.1 g *o*-Aminophenylbenzimidazol (Schmp. 211°), 4.5 g *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid (Schmp. 125—135°) und 4.5 g einer Mischung beider Körper vom Schmp. 150—175°; zusammen 14.1 g, was ca. 90 pCt. der theoretischen Ausbeute ausmacht. Auffallend in diesem Versuche war die Bildung bedeutender Mengen des Diaminkörpers, welcher doch durch längeres Kochen in salzsaurer Lösung hätte sich zum Benzimidazol condensiren sollen.

Bei der Reduction der Nitroverbindung mit Zinkstaub und 50-procentiger Essigsäure entstehen als Nebenproducte braune, amorphe, basische Substanzen.

Zum reinen *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid gelangt man am besten durch fractionirte Krystallisation der rohen Basen aus Aether. Der Körper bildet schneeweisse, lange Nadeln vom Schmp. 129—130°. Er ist sehr leicht löslich in organischen Solventien, nur in Aether und Ligroin etwas schwerer löslich. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. In schwefelsauren Lösungen der Base erzeugt Kaliumbichromat einen schmutzig-braunen Niederschlag.

0.16625 g Sbst.: 0.41825 g CO₂, 0.08875 g H₂O.

0.149 g Sbst.: 24.8 ccm N (17.6°, 734 mm).

C₁₃H₁₃N₃O. Ber. C 68.72, H 5.72, N 18.50.

Gef. » 68.61, » 5.93, » 18.59.

Durch trockne Destillation verliert *o*-Aminobenz-*o*-aminoanilid Wasser und geht in das (*p*)-*o*-Aminophenylbenzimidazol über:



Durch dreistündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade erleidet es keine Veränderung.

Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_3O \cdot 2HCl + 2H_2O$. Aus der verdünnten salzsauren Lösung der Base fällt concentrirte Salzsäure ein in feinen weissen Nadeln krystallisirtes Chlorhydrat, welches nach mehrstündigem Stehen in der Mutterlauge die Form dicker, compacter Kryställchen annimmt; diese zeigten bei der Analyse obige Zusammensetzung.

0.155 g Sbst.: 0.18286 g AgCl.

0.117 g Sbst.: 0.1021 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_3O \cdot 2HCl + 2H_2O$. Ber. Cl 21.06. Gef. Cl 21.19, 21.57.

Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes gab keine genauen Resultate: die Ausscheidung von Wasser fängt schon bei 105° an, doch geht sie bei dieser Temperatur sehr langsam (0.3 pCt. in der Stunde) vor sich; bei höheren Temperaturen, z. B. bei 130° verliert das Salz nicht nur sein Krystallwasser, sondern noch ein drittes Wassermolekül, welches in Folge der Bildung des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols ausgeschieden wird. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt das Salz bei 201° , verliert Wasser, erstarrt zum Chlorhydrat des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols und schmilzt als solches bei ca. 260° . Eine Probe des Chlorhydrates, welche auf 205° erhitzt war, gab mit Ammoniak versetzt, reines, bei 211° schmelzendes (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol.

Platinsalz, $C_{13}H_{13}N_3O \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe, prismatische Kryställchen. In kaltem Wasser unlöslich. Beim Erhitzen wird es bei 211° grau, dann schwärzt es sich, schmilzt aber noch nicht bei 330° .

0.156 g Sbst.: 0.0475 g Pt.

$C_{13}H_{13}N_3O \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 30.57. Gef. Pt 30.45.

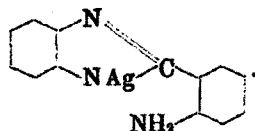
Zur Vervollständigung der Charakteristik des früher beschriebenen (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols habe ich sein

Silbersalz, $C_{13}H_{10}N_3Ag$, dargestellt. Es entsteht als dichter, weisser, in Alkohol unlöslicher Niederschlag beim Versetzen der weingeistig-ammoniakalischen Lösung des Imidazols mit Silbernitrat.

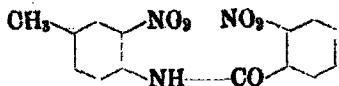
0.2619 g Sbst.: 0.0882 g Ag.

$C_{13}H_{10}N_3Ag$. Ber. Ag 34.18. Gef. Ag 33.64.

Gestützt auf die Untersuchungen von E. Bamberger und Lorenzen¹⁾ nehme ich für diesen Körper folgende Structurformel an:



¹⁾ Eugen Bamberger und Jul. Lorenzen, Ann. d. Chem. 278, 279.

o-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid,

Der Körper wurde aus *m*-Nitro-*p*-toluidin und *o*-Nitrobenzoylchlorid analog dargestellt und gereinigt wie das *o*-Nitrobenz-*o*-nitranilid.

0.1545 g Sbst.: 0.3175 g CO₂, 0.066 g H₂O.

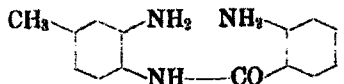
0.1725 g Sbst.: 21.2 ccm N (17°, 738 mm).

0.1395 g Sbst.: 17.2 ccm N (15.5°, 780 mm).

C₁₄H₁₁N₃O₆. Ber. C 55.82, H 3.65, N 18.95.

Gef. » 56.03, » 4.74, » 18.82, 18.86.

o-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid krystallisirt in hellgelben Stäbchen vom Schmp. 198°. Es ist in Weingeist sehr schwer löslich, bedeutend leichter in Aceton, Toluol und Eisessig. Aus den beiden ersten Solventien krystallisirt es in sehr feinen, fast weissen Nadeln. In Wasser praktisch unlöslich, löslich mit gelber Farbe in Alkalilaugen. Es ist gegen Laugen sehr beständig und verändert sich nicht trotz mehrstündigen Kochens. Stark lichtempfindlich, die gelbe Farbe geht in Braun über.

Reduction des *o*-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluids.*o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid.

o-Nitrobenz-*m*-nitro-*p*-toluid wurde in der Regel mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure bietet keine besonderen Vortheile. Es wurden z. B. 68 g Nitroverbindung, 90 g granulirtes Zinn und 460 g rohe Salzsäure in Portionen zusammengebracht, vorsichtig angewärmt und nach Ablauf der heftigen Reaction noch 1/2 Stunde am Drahtnetz bis nahe zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten der Reaktionsmasse sich ausscheidende Krystallmasse des Zinndoppelsalzes wurde durch Natronlauge zersetzt und mit siedendem Alkohol erschöpft. Durch systematische fractionirte Krystallisation wurden die in den alkoholischen Extracten und in den Mutterlaugen des Zinndoppelsalzes enthaltenen organischen Substanzen in drei verschiedene Individuen zerlegt, nämlich: das bei 189° schmelzende, schon früher von mir beschriebene (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol und zwei andere, bei 137 und 240° schmelzende Körper, die beide bei der Analyse so nahe an einander liegende

Zahlen ergaben, dass man unwillkürlich an eine Isomerie denkt. Mir ist es aber wahrscheinlicher, dass die Substanzen in der Zusammensetzung um 2 H von einander differiren und dass, während der einen Verbindung die oben angegebene Formel eines Acylderivates entspricht, der anderen die Structur einer Oxanhydroverbindung zukommt, und zwar diejenige eines (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-*o*-tolimidazols. Ich bemerke aber ausdrücklich, dass ich vorläufig keine zwingenden Beweise für eine solche Deutung der Constitution des fraglichen Körpers besitze.

Bezüglich der Ausbeuten sei bemerkt, dass aus 68 g der Nitroverbindung zusammen von allen drei Reactionsproducten 30 g gewonnen wurden.

Das *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid krystallisirt aus Alkohol in farblosen oder blass lila gefärbten, viereckigen, gewöhnlich rhomböförmigen Plättchen. Es schmilzt bei 137°, bei höheren Temperaturen verliert es 1 Mol. Wasser und condensirt sich zu (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol, Schmp. 189°.

0.2166 g Sbst.: 0.5592 g CO₂, 0.1246 g H₂O.

0.158 g Sbst.: 24.8 ccm N (12°, 720 mm).

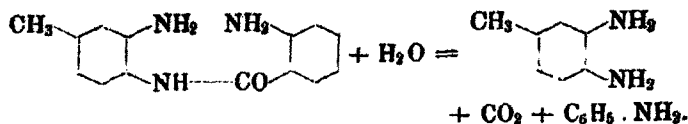
C₁₄H₁₅N₃O. Ber. C 69.71, H 6.22, N 17.43.

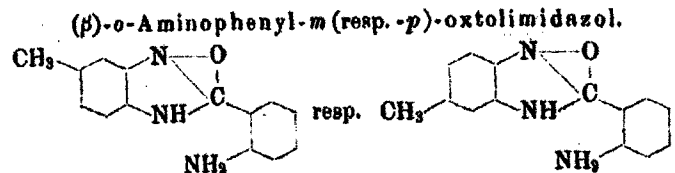
Gef. » 70.41, » 6.39, » 17.64.

Der Körper ist in Chloroform und Aceton sehr leicht löslich, mässig löslich in heissem Alkohol und Benzol, äusserst schwer löslich in Aether, Ligroin und Wasser. Löslich in verdünnten Säuren, wird durch Ammoniak oder Alkalilaugen daraus unverändert ausgefällt.

Durch sechsstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 180° wurde die Hauptmasse des Aminobenzaminotoluids zu (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol verdichtet, der bedeutend geringere Theil erlitt Spaltung in *m-p*-Tolylendiamin, Anilin und Kohlensäure, welch' letztere wahrscheinlich als Zeretzungsproducte der primär entstehenden Anthranilsäure auftreten. Im Rohr waren die Basen als Chlorhydrate enthalten, sie wurden durch Alkali in Freiheit gesetzt, vom auskrystallisirten Benzimidazol befreit und ausgeäthert; als Aetherrückstand verbleibt eine halb feste Krystallmasse des Tolylendiamins, welche im Anilin als Mutterlauge eingebettet lag.

Die Säurespaltung vollzog sich also nach der Gleichung:





Diese Verbindung tritt nur in untergeordneter Menge zu ca. 10 pCt.) unter den Redactionsproducten des *o*-Nitrobenz-*m* nitro-*p*-toluids auf. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, compacten Kryställchen vom Schmp. 240°.

0.2228 g Sbst.: 0.5698 g CO₂, 0.1306 g H₂O.

0.1541 g Sbst.: 24 ccm N (13°, 719 mm).

C₁₄H₁₃N₃O. Ber. C 70.29, H 5.54, N 17.57.

Gef. » 69.68, » 6.51, » 17.89.

Das Aminophenylloxtoimidazol ist in Chloroform, Aceton und Alkohol leicht löslich, äusserst schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol. Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren, sein Chlorhydrat ist auch in concentrirter Salzsäure leicht löslich, wodurch es sich vom Chlorhydrat des *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluids, welches darin schwer löslich ist, unterscheidet.

Aehnlich dem (*β*)-*o*-Aminophenylbenzimidazol liefert auch das (*β*)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol ein

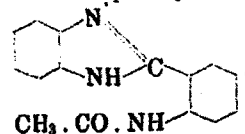
Silbersalz, C₁₄H₁₃N₃Ag, dessen Constitution und Eigenschaften denjenigen der einfachsten Base entsprechen.

0.2840 g Sbst.: 0.0918 g Ag.

C₁₄H₁₃N₃Ag. Ber. Ag 32.73. Gef. Ag 32.32.

II. Acyl-(*β*)-*o*-aminophenylbenzimidazole.

(*β*)-*o*-Acetaminophenylbenzimidazol,



Werden gleiche Gewichtstheile von (*β*)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden unter Rückfluss gekocht und in Wasser gegossen, so scheidet sich als Hauptproduct ein weisser Niederschlag der Aethenyldianhydrobase aus und im sauren Filtrate befindet sich das Acylderivat in Lösung. Dieses kann leicht durch Ammoniak in Form gelblicher Flocken gefällt und nach dem Austrocknen aus Alkohol umkrystallisirt werden.

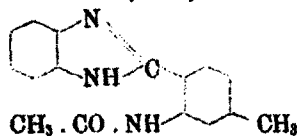
0.0639 g Sbst.: 0.1643 g CO₂, 0.0331 g H₂O.

C₁₆H₁₃N₃O. Ber. C 71.71, H 5.18.

Gef. » 70.12, » 5.75.

Das Acetaminophenylbenzimidazol krystallisiert in Nadeln, die bei 213—214° unter Gasentwicklung schmelzen. Bei der Schmelztemperatur verliert es 1 Molekül Wasser und geht in das Aethenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol über. Es ist in organischen Solventien leicht löslich.

(β)-*o*-Acetamino-*p*-tolylbenzimidazol.



Der Körper ist neben der Aethenyl-dianhydroverbindung im Einwirkungsproducte von Essigsäureanhydrid auf das (β)-*o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazol enthalten, und wird von jenem auf Grund seiner bedeutend geringeren Löslichkeit in Alkohol leicht getrennt. Es krystallisiert aus Alkohol in sehr feinen Nadeln, deren Farbe und Glanz an rohe Seide erinnern und die bei 252° erweichen und bei 255° unter Gasentwicklung schmelzen¹⁾.

0.2042 g Sbst.: 0.547 g CO₂, 0.1067 g H₂O.

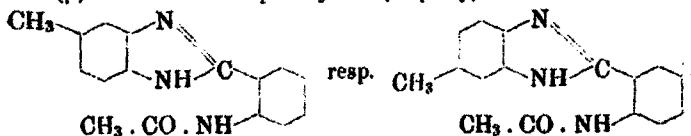
0.1012 g Sbst.: 15 cem N (19.5°, 732 mm).

C₁₆H₁₅N₃O. Ber. C 72.46, H 5.66, N 15.85.

Gef. » 73.01, » 5.80, » 16.35.

Das Acetamino-*p*-tolylbenzimidazol ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien äusserst schwer löslich, leicht löslich in heissem Eisessig, praktisch unlöslich in Wasser. Es hat basischen Charakter; verdünnte Mineralsäure lösen es schon in der Kälte, Ammoniak oder Alkalilaugen fällen es aus solchen Lösungen unverändert in Form weisser Flocken. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, am besten aus einer unter stumpfem Winkel umgebogenen Eprouvette trocken destilliert, verliert es Wasser und giebt das bei 188° schmelzende Aethenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol. Es verträgt ohne Veränderung mehrstündiges Kochen mit Alkalilaugen.

(β)-*o*-Acetaminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol,



Durch Erhitzen unter Rückfluss von (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol mit Essigsäureanhydrid, oder besser durch mehrstündiges Erhitzen von *o*-Aminobenz-*m*-amino-*p*-toluid mit Essigsäure-

¹⁾ Beim raschen Erhitzen des Bades kann man den Schmelzpunkt um 10—15° höher bestimmen.

anhydrid und trockne Destillation des Reactionsproductes, erhält man von 320–380° eine bernsteingelbe, glasartige Masse, welche in höher siedenden Antheilen röthlich gefärbt ist und nach längerem Stehen krystallinisch wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Toluol erhält man trauben- und nieren-artige Gebilde von strahlig krystallinischer Structur und strohgelber Farbe, welche bei 187° erweichen und bei 193° schmelzen.

0.1584 g Sbst.: 22 ccm N (18°, 734 mm).

0.1886 g Sbst.: 25.8 ccm N (11°, 746.5 mm).

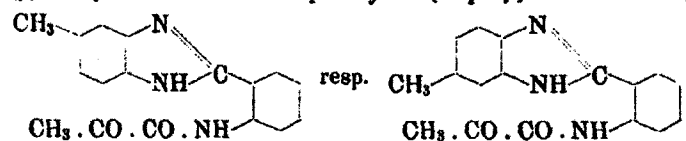
0.1443 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 724 mm).

0.1292 g Sbst.: 18.7 ccm N (13.5°, 720 mm).

$C_{18}H_{15}N_3O$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.85, 16.02, 15.84, 16.15.

Das (β)-*o*-Acetaminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, praktisch fast unlöslich in Ligroin, Aether und Wasser. Die fast völlige Unlöslichkeit in Aether und Ligroin unterscheidet diesen Körper charakteristisch vom *Aethenyl*-(β)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol, welches ihn in den Rohproducten ständig begleitet. Der Körper hat basischen Charakter.

(β)-*o*-Pyrotraubenaminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol,



Gleiche Theile Brenztraubensäure und (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol reagiren bei vorsichtigem Aufwärmen über freiem Feuer sehr heftig. Damit die Reaction beendet werde und dennoch der compacte Kolbeninhalt in Folge localer Ueberhitzung nicht leide, gießt man etwas Alkohol hinzu und erhitzt die so gebildete alkoholische Suspension noch ca. 2 Stunden lang. Sodann beseitigt man durch wiederholtes Auskochen mit frischem Alkohol die löslicheren Antheile und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Eisessig. Das Acylderivat scheidet sich beim Erkalten der Lösung in äusserst feinen, intensiv gelben Nadelchen, welche bei 254° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper enthält zwei Moleküle Krystallwasser, welche theilweise schon im Exsiccator, gänzlich bei 105° entweichen.

0.4538 g Sbst.: 0.0526 g Krystallwasser.

$C_{17}H_{15}N_3O_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.94.

Gef. » 11.59.

0.2407 g Sbst.: 0.6154 g CO_2 , 0.1159 g H_2O .

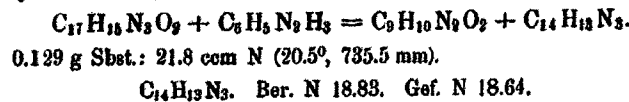
0.1347 g Sbst.: 17.5 ccm N (16.3°, 737 mm).

$C_{17}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 69.62, H 5.12, N 14.34.

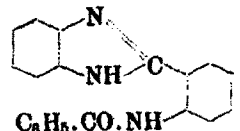
Gef. » 69.48, » 5.35, » 14.65.

Der neue Körper ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Eisessig, äusserst schwer löslich oder unlöslich. Leicht löslich in Ammoniak; kann daraus durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren unverändert gefällt werden. In heissen Mineralsäuren ist er löslich. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser; die Lösung röthet blaues Lakmuspapier.

Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin erleidet das Aeylderivat, unter Anzeichen energischer Reaction, Spaltung in das Hydrazon der Pyrotraubensäure und reines, bei 189° schmelzendes (β)-*o*-Aminophenyltolimidazol, nach der Gleichung:



(β)-*o*-Benzaminophenylbenzimidazol,



Es wurde schon in der Einleitung erwähnt, dass das (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge keine Aufspaltung des Benzimidazolringes erleidet, sondern ein einfaches Aeylderivat, das (β)-*o*-Benzaminophenylbenzimidazol, ergibt. Dieses Resultat ist in weiten Grenzen unabhängig von den Temperatur- und Mengen-Verhältnissen der reagirenden Stoffe. Als Beweis führe ich an, dass sowohl in einem Versuch, wo 4 g Aminophenylbenzimidazol in 30 g siedenden Wassers und 3 g (50-proc.) Natronlauge suspendirt, mit 3 g Benzoylchlorid versetzt wurden, als auch im anderen, wo dieselben Mengen der reagirenden Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wurden, wie auch schliesslich bei Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Benzoylchlorid, nämlich auf 1 g Base in 46 ccm 10-procentiger Natronlauge 6 g Benzoylchlorid, immer dasselbe Benzaminophenylbenzimidazol entstand und keine Bildung der dibenzoylirten *o*-Phenylendiaminderivate beobachtet wurde. Das Rohproduct wurde zur Reinigung mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die in den alkoholischen Mutterlaugen und ätherischen Auszügen enthaltenen, niedriger schmelzenden Fractionen können zweckmässig auf Benzoyldianhydrobase durch trockne Destillation verarbeitet werden.

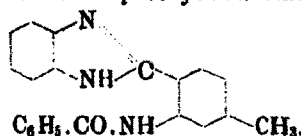
0.2213 g Sbst.: 0.6214 g CO_2 , 0.0982 g H_2O .

0.1154 g Sbst.: 14.6 ccm N (18°, 729 mm).

$C_{20}H_{15}N_3O$. Ber. C 76.68, H 4.79, N 13.42.
 Gef. » 76.58, » 4.93, » 14.00.

Der neue Körper ist neutral und krystallisiert in langen, weissen Nadeln, die bei 251° schmelzen. Er ist leicht löslich in Aceton, etwas weniger in Alkohol, bedeutend schwerer löslich in Benzol und Toluol. In Aether und Wasser äusserst schwer löslich. Durch trockne Destillation geht er unter Wasserverlust in das Benzoyl-(*p*)-*o*-aminophenylbenzimidazol über.

(*p*)-Benzamino-*p*-tolylbenzimidazol,



Es wurden 10.6 g *o*-Amino-*p*-tolylbenzimidazol in 60 g Wasser mit 2 g Natriumhydrat und 7.5 g Benzoylchlorid zusammengbracht und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das grünlich-graue Rohproduct wurde analog der vorhergehenden Benzoylverbindung verarbeitet.

0.2035 g Sbst.: 0.5692 g CO_2 , 0.0945 g H_2O .

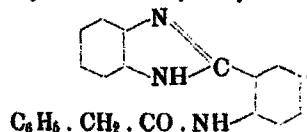
0.1068 g Sbst.: 12.4 ccm N (14.5°, 738 mm).

$C_{21}H_{17}N_3O$. Ber. C 77.07, H 5.19, N 12.84.

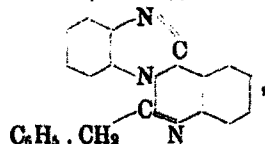
Gef. » 76.26, » 5.16, » 13.20.

Benzamino-*p*-tolylbenzimidazol krystallisiert besonders schön in Nadeln aus Alkohol; Schmp. 268°. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich oder praktisch unlöslich, nur in Eisessig ist es leicht löslich. Unlöslich in Ammoniak, schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wurde es zu Amino-*p*-tolylbenzimidazol und Benzoesäure verseift. Durch trockne Destillation liefert es die entsprechende, bei 241° schmelzende Benzenyldianhydrobase.

(*p*)-*o*-Phenylacetaminophenylbenzimidazol,



Behandelt man das Benzylcarb-(*p*)-*o*-aminophenylbenzimidazol,



in alkalischer Suspension mit Benzoylchlorid, so entsteht in Folge der hydrolytischen Aufspaltung des sechsgliedrigen Ringes das obige

Acylderivat, allerdings in recht geringer Ausbeute. Es sammelt sich an in den Mutterlaugen vom Umkrystallisiren der zurückgewonnenen Dianhydrobase.

0.1476 g Sbst.: 16.7 com N (15.8°, 724 mm).

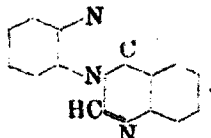
$C_{21}H_{17}N_3O$. Ber. N 12.84. Gef. N 12.56.

Dieses Acylderivat krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, Schmp. 240°. Trocken destillirt, ergiebt es das Benzylcarb-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol vom Schmp. 196°.

Es ist leicht löslich in organischen Solventien, praktisch unlöslich in Wasser. Unlöslich in Ammoniak, löslich in concentrirter Salzsäure, wahrscheinlich unter tiefer eingreifender Zersetzung.

III. Dianhydroverbindungen.

Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol,



Die Producte des zwölfstündigen Kochens gleicher Gewichtstheile (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und wasserfreier Ameisensäure oder Formamid, giesst man in Wasser oder unterwirft sie der trocknen Destillation, am besten aus unter einem stumpfen Winkel gebogenen Eprouvetten. Die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Base bildet Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 227°. Sie ist das Anfangsglied einer homologen Reihe von Verbindungen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-19}N_3$.

0.2388 g Sbst.: 0.6720 g CO_2 , 0.0941 g H_2O .

0.1003 g Sbst.: 16.6 com N (8.9°, 733 mm).

$C_{14}H_9N_3$. Ber. C 76.71, H 4.11, N 19.18.

Gef. » 76.66, » 4.37, » 19.20.

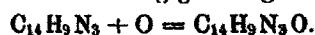
Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol ist sehr schwer löslich in Aether, etwas leichter in siedendem Benzol, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, sehr leicht in Aceton und Chloroform. In siedendem Wasser sehr schwer löslich (mehr als 1000 auf 1), unlöslich in Ammoniak und kalten Alkalilauge. Löslich in Säuren. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure ist durch schöne blass-grüne Fluorescenz ausgezeichnet.

Durch einstündiges Kochenlassen mit verdünnter Alkalilauge zersetzt sich die Methenylbase unter Bildung von (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol, Schmp. 211°. Die Kryställchen der Aminobase besaßen eine goldgelbe Farbe, was zweifellos auf Bildung eines Nebenproductes beruhte; die Färbung war an einem durch zehnstündiges Kochen dargestellten Präparat nicht bemerkbar.

Gleiche Zersetzung erleidet die Methenyldianhydrobase durch Einwirkung von Säuren. Mit Salpeter- oder Chlorwasserstoff-Säure geschieht dies schon durch viertelstündiges Kochenlassen der Lösung, ein die Darstellung reiner Salze der Methenylbase ungemein erschwerendes Moment. Erhitzt man das Methenylaminophenylbenzimidazol mit concentrirter Schwefelsäure eine Stunde lang auf 110° , so entsteht ausser dem Aminophenylbenzimidazol eine niedriger schmelzende, in weingeistigen Lösungen intensiv grünlich-blau fluorescirende Substanz, welche aus Alkohol in kleinen, aus concentrirten Nadeln zusammengesetzten Warzen, Schmp. 177° unter Aufschäumen, auskrystallisirt.

Auch durch Kochen mit Wasser kann der neue sechsgliedrige Ring aufgespalten werden, die Reaction erfordert aber eine viel längere Zeit und ein bedeutendes Wasserquantum zur Lösung der Dianhydrobase. Ausser Aminophenylbenzimidazol entsteht hier eine andere, nicht näher untersuchte Substanz, welche aus kurzen und dicken Nadeln bestehende Warzen bildet, die bei ca. 182° erweichen und bei 195° schmelzen.

Um den chemischen Charakter der Methenyldianhydrobase näher zu erforschen, wurde ihr Verhalten gegenüber reducirenden und oxydirenden Agentien untersucht. Aus dem Reactionsproduct von Natrium in Amylalkohol konnten keine reinen einheitlichen Körper isolirt werden — dagegen war der Verlauf der Oxydation sehr glatt: 1 g Base in 15 g Eisessig wurde in einigen Partien mit 1 g Chromsäure, in 15 g Eisessig gelöst, versetzt und zwei Stunden im Sieden erhalten. Schon nach wenigen Minuten war die Flüssigkeit rein grün und gegen Ende der Operation mit weissen Nadeln des Oxydationsproductes erfüllt. Dasselbe wurde am Filter mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Es enthält 1 Mol. Krystalleisessig, schmolz bei 334° und war identisch mit dem Condensationsproduct aus *o*-Aminophenylbenzimidazol und Harnstoff, dem Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol. Seine Bildungsgleichung ist:



0.1344 g Sbst.: 16.7 ccm N (13° , 747 mm).



Minder glatt war der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit. Es entstanden hier nur sehr geringe Mengen von Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol neben einem noch nicht näher erforschten Körper von schöner scuarlach-rother Farbe, welcher bei 200° erweichte und bei 300° schmolz. Es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper ein Derivat des *o*-Aminophenylbenzimidazols darstellt, welches primär in der alkalischen Lösung in Folge der Aufspaltung des sechsgliedrigen Ringes der Di-

anhydrobase entstanden ist. Mit Rücksicht darauf angestellte Versuche sind im Gange.

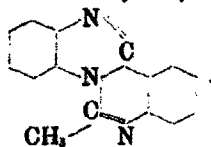
Das Methenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol verträgt ohne Veränderung die Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge.

Es wurde schon angedeutet, dass die Unbeständigkeit des Dianhydrings gegenüber Säuren störend war bei der Darstellung der Salze dieser Base. Statt des Chlorhydrates oder Nitrates der Methenylbase wurden Salze des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols erhalten. Dieses wurde auch durch eine Analyse des aus der Methenyldianhydrobase dargestellten Nitrates bestätigt.

0.1086 g Sbst.: 19.2 ccm N (18.8°, 734 mm).

$C_{13}H_{11}N_3 \cdot HNO_3$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.57.

Aethenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol,



(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)

Schnell und rein erhält man die Aethenyldianhydrobase durch trockne Destillation des Rohproductes, welches durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss gleicher Gewichtstheile (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und Essigsäureanhydrid bereitet war. Die krystallinisch erstarrten Destillate zeigen nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 177 — 178°. Wird das Rohproduct, anstatt trocken destillirt zu werden, in Wasser gegossen, so können ausser der Aethenyldianhydrobase noch zwei Nebenproducte in geringer Menge isolirt werden: das schon beschriebene Acetaminophenylbenzimidazol und ein bei 171° schmelzender, die Aethenyldianhydrobase begleitender Körper, der durch seine leichte Löslichkeit schon in kaltem Alkohol von jener leicht zu trennen ist. Dieser letztere, in feinen Nadeln krystallisirte Körper ist noch nicht analysirt worden.

Das Aethenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol krystallisirt in Prismen, die in den meisten heissen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Aether und Ligroin schwer löslich sind. Praktisch unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren.

0.1485 g Sbst.: 0.4175 g CO_2 , 0.06625 g H_2O .

0.125 g Sbst.: 19.5 ccm N (15.5°, 746 mm).

$C_{15}H_{11}N_3$. Ber. C 77.25, H 4.72, N 18.03.

Gef. » 76.67, » 4.95, » 17.89.

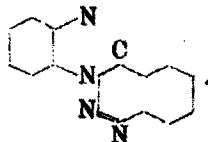
Chlorhydrat, $C_{15}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Feine Nadeln, Schmp. 252°.

Sehr schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

0.20025 g Sbst.: 0.19185 g AgCl.

$C_{15}H_{11}N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 23.14. Gef. Cl 23.69.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Chlorhydrat wurde unter Eliminirung der OH-Gruppe das Azimid des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols erhalten:



Durch Reduction einer (300 g) amyalkoholischen Lösung von (3 g) Aethenyldianhydrobase mit (4 g) Natrium in der Siedehitze wurde das (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol vom Schmp. 211° erhalten.

0.11525 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.0635 g H₂O.

C₁₁H₁₁N₃. Ber. C 74.64, H 5.26.

Gef. » 74.65, » 6.11.

Propenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol.

2.1 g Aminophenylbenzimidazol und 1 g Propionamid wurden 6 Stunden lang unter Rückfluss gekocht und aus einer umgebogenen Eprouvette destillirt. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol ergab compacte, harte Krystalle vom Schmp. 147°.

0.27035 g Sbst.: 0.7758 g CO₂, 0.14475 g H₂O.

0.28825 g Sbst.: 37.6 ccm N (15.5°, 730 mm).

0.1078 g Sbst.: 16.6 ccm N (11°, 728 mm).

C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. » 78.26, » 5.95, » 18.00, 17.55.

Die Propenyldianhydroverbindung ist in siedendem Aether, Benzol, Alkohol u. dergl. leicht löslich, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkalilaugen. Aus Aether krystallisirt sie in sehr feinen Nadeln, aus Benzol in dickeren, baumartig verästelten Nadeln, Schmp. 147°.

Chlorhydrat, C₁₆H₁₃N₃ · 2HCl + ½ H₂O, weisse Nadeln. Verliert bei 104° das Krystallwasser.

0.3296 g Sbst.: 0.0067 g H₂O.

0.3229 g Sbst.: 0.3033 g AgCl.

C₁₆H₁₃N₃ · 2HCl + ½ H₂O. Ber. H₂O 2.73. Gef. H₂O 2.03.

C₁₆H₁₃N₃ · 2HCl. Ber. Cl 22.14. Gef. Cl 23.23.

Chlorplatinat. (C₁₆H₁₃N₃)₂H₂PtCl₆ + H₂O¹⁾. Eine stark mit Salzsäure angesäuerte, kochend heisse Lösung des Chlorhydrates wurde

¹⁾ Der Krystallwassergehalt wurde durch directe Bestimmung nicht controllirt.

mit Platinchlorid versetzt, wodurch ein klein krystallinischer, gelber Niederschlag entstand, welcher nach Auswaschen mit kaltem Wasser schon beim Austrocknen an der Luft seine gelbe Farbe verlor. Die Substanz wurde bei 260° dunkel, schmolz aber nicht auch bei 350°.

0.1188 g Sbst.: 0.025 g Pt.

$(C_{16}H_{13}N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6 + H_2O$. Ber. Pt 21.10. Gef. Pt 21.04.

Aus der von diesem Salz abfiltrirten Mutterlauge schied sich beim völligen Erkalten ein intensiver gefärbtes Salz der zweisäurigen Base aus:

Chlorplatinat, $C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Färbt sich dunkel bei 220°, unschmelzbar bis 350°.

0.2048 g Sbst.: 0.0074 g H_2O .

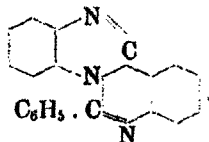
0.1974 g Sbst.: 0.0577 g Pt.

$C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Ber. H_2O 3.95. Gef. H_2O 3.61.

$C_{16}H_{13}N_3 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.63. Gef. Pt 29.23.

Das Propenyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol gab bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unter Bedingungen, die den bei der Methenyldianhydrobase angegebenen völlig entsprachen, in quantitativer Ausbeute das Carbonyl-(ρ)-*o*-aminophenylbenzimidazol, Schmp. 334°.

Benzenyl-(ρ)-*o*-aminophenylbenzimidazol,



Es wurde durch trockne Destillation des Benzaminophenylbenzimidazols dargestellt.

0.2248 g Sbst.: 0.6702 g CO_2 , 0.0934 g H_2O .

0.1245 g Sbst.: 16.5 ccm N (18°, 736 mm).

0.2058 g Sbst.: 25 ccm N (10°, 740.5 mm).

$C_{20}H_{13}N_3$. Ber. C 81.35, H 4.41, N 14.24.

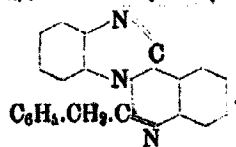
Gef. » 81.31, » 4.61, » 14.81, 14.17.

Die Benzenyldianhydrobase krystallisirt aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln, Schmp. 239°; sie ist in Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, etwas schwerer löslich in Benzol, Aethyl und Isobutylalkohol etc. Schwer löslich in Aether. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

Chlorhydrat. $C_{20}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Kugelig verwachsene, kleine Täfelchen, die bei 235° unter Aufschäumen schmelzen.

0.2389 g Sbst.: 0.1116 g AgCl.

$C_{20}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 10.70. Gef. Cl 11.44.

Benzylcarb-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol.

Eine gehörig verriebene Mischung äquimolekularer Mengen von (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und Phenyleessigsäure wurde mit Phenyleessigsäureäthylester angefeuchtet und zwölf Stunden lang über freier Flamme unter Rückfluss erwärmt. Das Reactionsproduct wurde aus Alkohol krystallisirt.

0.2019 g Sbst.: 0.6058 g CO_2 , 0.0986 g H_2O .

0.1527 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{21}H_{18}N_3$. Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.60.

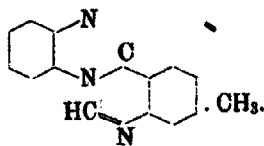
Gef. » 81.76, » 5.15, » 13.26.

Benzylcarbaminophenylbenzimidazol krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 196°. Es ist in Chloroform sehr leicht löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, bedeutend schwerer löslich in Aether, noch weniger in Ligroin. Praktisch unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Oxydirt man 1 g dieser Dianhydroverbindung in 40 g Eisessig mit 2 g Chromsäure, so entsteht gemäss der Gleichung:



Carbonylaminophenylbenzimidazol in einer fast quantitativen Ausbeute von 0.6 g.

Bei Anwendung des Schotten-Baumann'schen Benzoylirungsverfahrens bleibt die Hauptmasse der Base unangegriffen, der geringere Antheil erleidet Hydrolyse unter Bildung von (β)-*o*-Phenylacetaminophenylbenzimidazol, Schmp. 240°.

Methenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol.

Aus gleichen Gewichtstheilen (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol und wasserfreier Ameisensäure durch 10-stündiges Kochenlassen unter Rückfluss dargestelltes Rohproduct wurde trocken destillirt oder in Wasser eingegossen. In diesem letzteren Fall wurde der Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak fractionirt krystallisirt; dabei wurde bemerkt, dass neben der die Hauptmasse bildenden Dianhydrobase geringe Mengen einer in sauren Lösungen hellgrün fluorescirenden Substanz und eines höher als die Dianhydrover-

bindung schmelzenden Körpers, wahrscheinlich (*p*)-*o*-Formamino-*p*-tolylbenzimidazol, vorhanden sind. Die beiden Nebenproducte sind in der durch trockne Destillation gereinigten Dianhydrobase nicht enthalten.

0.2105 g Sbst.: 0.5940 g CO₂, 0.0915 g H₂O.

0.1373 g Sbst.: 21.4 ccm N (18.8°, 736 mm).

C₁₅H₁₁N₃. Ber. C 77.25, H 4.72, N 18.08.

Gef. » 76.95, » 4.82, » 17.36.

Methenyl-(*p*)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol krystallisiert in Nadeln, die sich zu wolligen Massen zusammenballen. Es erweicht bei 200° und schmilzt bei 215°. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, fast völlig unlöslich in Aether und Wasser. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. Seine Salze, das Sulfat und Chlorhydrat, sind in Wasser sehr leicht löslich, besonders das Sulfat; das Chlorhydrat ist schwer löslich in concentrirter Salzsäure.

Chloroplatinat, C₁₅H₁₁N₃ · H₂PtCl₆ + 3 H₂O. 0.5 g Dianhydrobase wurden in 25 ccm heisser concentrirter Salzsäure gelöst, in eine heisse Auflösung von 1 g Platinchlorid in 5 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter Salzsäure eingegossen und mehrere Wochen ruhig stehen gelassen. Es entstanden zwei deutlich verschiedene Krystallisationen: in geringer Menge schieden sich auf den Wänden des Gefässes lange, hellgelbe Spiess, Schmp. 250°, aus; am Boden des Gefässes und an der Oberfläche der Flüssigkeit entstanden als krystallinische Kruste derbe, dunkelbraune Krystalle, die bei 250° sich dunkel färben, jedoch bis 300° nicht schmelzen. Nur diese als Hauptproduct entstandene Krystallisation wurde analysirt, die andere stellt wahrscheinlich ein zweites Chloroplatinat dar, in welchem der Basencomplex einsäurig fungirt, ähnlich wie das an Chlorplatinaten des Propenylaminophenylbenzimidazols beobachtet wurde.

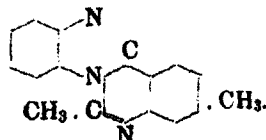
0.2200 g Sbst.: 0.0163 g H₂O (bei 105°).

0.2137 g Sbst.: 0.0645 g Pt.

C₁₅H₁₁N₃ · H₂PtCl₆ + 3 H₂O. Ber. H₂O 7.76. Gef. H₂O 7.09.

C₁₅H₁₁N₃ · H₂PtCl₆. Ber. Pt 30.28. Gef. Pt 30.18.

Aethenyl-(*p*)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol,



In üblicher Weise dargestellt, bildet die Base Nadeln, durchsichtige Säulchen oder Plättchen, vom Schmp. 187—189°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Benzin, bedeutend schwerer

löslich in Aether, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Unlöslich in Laugen, löslich in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. dergl. zu Salzen, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind.

0.2058 g Sbst.: 0.5917 g CO_2 , 0.0942 g H_2O .

0.1085 g Sbst.: 16.2 ccm N (22°, 733 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. » 78.87, » 5.08, » 17.08.

Chloroplatinat, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$; hellgelbe Nadeln oder dunkler gefärbte Kugeln, die bei 290° noch nicht schmelzen.

0.2510 g Sbst.: 0.0181 g H_2O (bei 104°).

0.2379 g Sbst.: 0.0724 g Pt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 5.20. Gef. H_2O 5.22.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 29.63. Gef. Pt 30.43.

Chloraurat, ausgezeichnet ausgebildete, goldgelbe, viereckige Platten von starkem Glanz, Schmp. 225°. Das Salz enthält wahrscheinlich Krystallwasser, welches theilweise schon an der Luft bei Zimmertemperatur entweicht, wodurch ein Mattwerden und Zerbröckeln der Krystalle bedingt wird.

Bromirung des Aethenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazols.

Angesichts der Analogien, welche zwischen einfachen Benzimidazolen und meinen Dianhydroverbindungen bestehen, war es von besonderem Interesse, die Einwirkung von Brom auf diese neue Körperklasse näher kennen zu lernen. Es war kein glücklicher, nur durch die Verhältnisse der Materialvorräthe bedingter Umstand, dass ich eine zwei Methylgruppen enthaltende Base zu meinen Versuchen wählte, hierdurch wurde nämlich die Anzahl der möglichen Substitutionen bedeutend vermehrt, die Uebersichtlichkeit der Resultate getrübt. Trotz dieser Schwierigkeit zeigten gleich die ersten Versuche, dass im Verhalten der Dianhydroverbindungen und der gewöhnlichen Benzimidazole gegen Brom grosse Aehnlichkeit besteht.

Als 5 g der Aethenylbase, in 40 g Eisessig gelöst, mit 20 g Brom in 10 g Eisessig versetzt wurden, erhitze sich die Flüssigkeit und schied am Boden des Kolbens ein dickes, orangefarbenes Oel ab, welches allmählich zu Klumpen erstarrte, während gleichzeitig in der darüber stehenden Flüssigkeit ein reichlicher, aus gelben Nadeln bestehender Niederschlag entstand. Zwei an dieser nadligen Substanz vorgenommene Analysen deuten darauf hin, dass ursprünglich ein pentabromirtes Derivat der Aethenylbase vorlag, welches jedoch langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom verliert. Die Brombestimmung wurde nämlich 4 Monate später, als die Stickstoffbestimmung an derselben Substanzprobe ausgeführt.

0.1821 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 780 mm).

0.150 g Sbst.: 0.19385 g AgBr.

$C_{16}H_{12}N_3Br_3$. Ber. N 6.19. Gef. N 6.28.

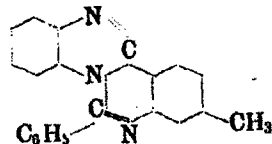
$C_{16}H_{12}N_3Br_4$. Ber. Br 56.44. Gef. Br 55.00.

Das analysirte Product schmilzt unter Zersetzung bei 290°. Es ist unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Weingeist, dabei gleichzeitig wahrscheinlich eine Zersetzung erleidend; es wird unter kochendem Wasser zu einer pechartig halbweichen, braungelben Masse; mit Ammoniak übergossen nimmt es rein weisse Farbe an; dies alles erinnert an das Verhalten der entsprechenden Bromderivate der Benzimidazole oder der Azimide der Benzimidazole.

Bei einem anderen, etwas modificirtem Bromirungsversuch wurden in der auf 60° erhitzten Eisessiglösung scharlachrothe Nadeln erhalten, die jedoch schon im Laufe von fünfzehn Minuten in die beständigeere Form dicker, gelber Nadeln sich umwandelten. Diese wurden bei 150° dunkler, schmolzen aber noch nicht bei 294°.

Das gleiche Interesse wie die Bromirung beansprucht auch die Methylierung der Dianhydroverbindungen durch Erhitzen mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren bei höheren Temperaturgraden. Vorversuche wurden am Methenyl- und Aethenyl-(*p*)-*o*-Aminophenylbenzimidazol angestellt, zum Theil mit günstigem Resultat. In einer späteren Abhandlung werde ich darüber näher berichten.

Benzenyl-(*p*)-*o*-amino-*p*-tolylbenzimidazol,



Schneeweisse, seideglänzende Nadeln, Schmp. 240–241°. Es löst sich am besten in Chloroform, mässig löslich in heissem Aceton, in Benzol und Toluol, in Aethyl- oder Isobutyl-Alkohol. Praktisch unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. Zum Umkrystallisiren eignen sich am besten die Alkohole.

0.1903 g Sbst.: 0.5652 g CO_2 , 0.0873 g H_2O .

0.1080 g Sbst.: 13 ccm N (9°, 737 mm).

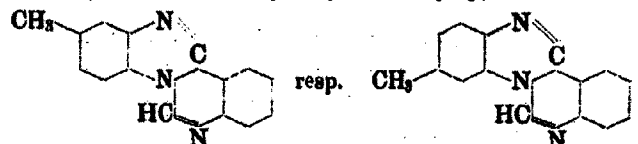
$C_{21}H_{15}N_3$. Ber. C 81.56, H 4.86, N 13.59.

Gef. » 80.97, » 5.09, » 14.08.

Chloroplatinat, $(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$. Strohgelbe, mikroskopische Kügelchen oder goldgelbe Blättchen, Schmelzpunkt unter Zersetzung 286°.

0.2021 g Sbst.: 0.0872 g Pt.

$(C_{21}H_{15}N_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.92. Gef. Pt 18.41.

Methenyl-(β)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol.

Es krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, Schmp. 237°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer in Aether und Benzin. Basisch.

0.28095 g Sbst.: 0.6685 g CO₂, 0.1131 g H₂O.

0.256 g Sbst.: 0.7285 g CO₂, 0.1355 g H₂O.

0.1568 g Sbst.: 25.6 com N (16°, 725 mm).

C₁₃H₁₁N₃. Ber. C 77.25, H 4.72, N 18.03.

Gef. » 78.35, 77.16, » 5.43, 5.88, » 18.14.

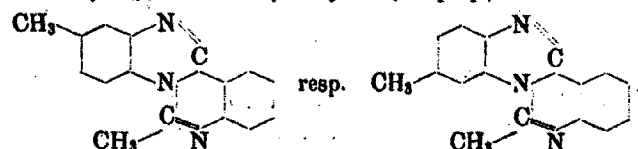
Durch vierstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure erleidet der sechsgliedrige Ring Spaltung unter Bildung des

Chlorhydrates des (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazols, C₁₄H₁₃N₃ · 2HCl.

Das Salz schied sich im Rohr in derben, gelblichen Krystallen ab, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besaßen, sondern gegen 245° erweichten und bei 250° unter Aufschäumen schmolzen.

0.2158 g Sbst.: 0.2086 g AgCl.

C₁₄H₁₃N₃ · 2HCl. Ber. Cl 23.98. Gef. Cl 23.91.

Aethenyl-(β)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol.

Gleiche Gewichtstheile (β)-*o*-Aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol und Essigsäureanhydrid wurden nach zwölfstündigem Kochen mit dem gleichen Volumen starken Alkohol versetzt und stehen gelassen. Die ausgeschiedenen weissen Nadeln wurden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol analysirt. Sie erwiesen sich als das

Acetat des Aethenyl-(β)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazols, C₁₅H₁₃N₃ · C₂H₄O₂.

Nadeln, welche bei 135° erweichen und bei 142° schmelzen. Es ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in siedendem Wasser. Dissociirt sehr leicht. Verliert sämmtliche Essigsäure bei 106°.

0.3177 g Sbst.: 0.8261 g CO₂, 0.1596 g H₂O.

0.2356 g Sbst.: 0.0412 g C₂H₄O₂.

C₁₅H₁₃N₃. Ber. C 70.36, H 5.54, C₂H₄O₂ 19.54.

Gef. » 70.92, » 5.58, » 17.49.

Das bei 106° getrocknete Acetat ergab bei der Verbrennung die Zahlen der Dianhydrobase:

0.1930 g Sbst.: 0.5462 g CO₂, 0.0925 g H₂O.

C₁₅H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26.

Gef. » 77.18, » 5.32.

Durch Zersetzung des Acetates in weingeistiger Lösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren des Productes aus verdünntem Alkohol erhält man Aethenyl-(*p*)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol in langen Nadeln, Schmp. 160° (erweichen bei 155°), mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0.1928 g Sbst.: 0.4755 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

0.2589 g Sbst.: 0.0295 g H₂O (bei 105°).

C₁₅H₁₃N₃ + 2H₂O. Ber. C 67.84, H 6.01, 2H₂O 12.72.

Gef. » 66.74, » 5.79, » 11.40.

Analyse der wasserfreien, bei 105° getrockneten Substanz:

0.230 g Sbst.: 0.6552 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

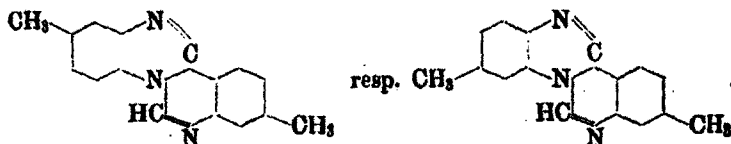
C₁₅H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26.

Gef. » 77.63, » 5.35.

Die Aethenylbase ist praktisch unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, besonders in CHCl₃ und Aceton; doch auch in Weingeist ist ihre Löslichkeit so bedeutend, dass zum Umkrystallisiren nur stark verdünnter Weingeist vortheilhaft verwendet werden kann. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien.

Aus Toluol oder Benzol krystallisirt die Base ohne Krystalllösungsmittel und zeigt einen um ca. 20° höheren Schmelzpunkt; dieses rührt vielleicht von einer Beimischung der entsprechenden Acylverbindung her.

Methenyl-(*β*)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol,



Das Product mehrstündigen Kochens des entsprechenden Tolidazols mit wasserfreier Ameisensäure wurde trocken destillirt. Der Hauptantheil sott bei 410–430° und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 212°.

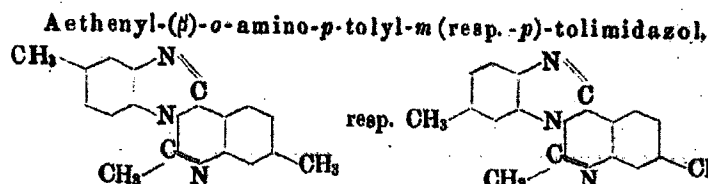
0.186 g Sbst.: 0.5335 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

0.1348 g Sbst.: 19.6 ccm N (13°, 734 mm).

C₁₆H₁₃N₃. Ber. C 77.73, H 5.26, N 17.00.

Gef. » 78.22, » 5.40, » 16.59.

Das Methenylaminotolyltolimidazol krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 212°. Es ist in Wasser, Aether und Ligroin äusserst schwer löslich, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton und besonders in Chloroform. Base. Durch Oxydation mit Chromsäure wird es in das entsprechende Carbonyl-*o*-aminotolyltolimidazol umgewandelt.



Beim Reinigen der rohen Base durch Umkrystallisiren stiess ich auf Schwierigkeiten, die bis zum Moment des Niederschreibens dieser Zeilen nicht völlig behoben sind. Bei sorgfältigen fractionirten Krystallisationen wurden Parthien erhalten, die anscheinend einheitlich waren, unter einander recht verschieden schmolzen und dennoch bei der Analyse für dasselbe Product leidlich stimmende Resultate ergaben. Die Analyse I war an einem bei 218° schmelzenden Präparat vorgenommen, II an einem solchen vom Schmp. 193°, Substanz für III schmolz bei 172°, für IV bei 173°.

I. 0.2086 g Sbst.: 0.5891 g CO₂, 0.1075 g H₂O.

II. 0.2308 g Sbst.: 0.6529 g CO₂, 0.1176 g H₂O.

III. 0.1517 g Sbst.: 21.1 ccm N (14.3°, 749 mm).

IV. 0.1894 g Sbst.: 19.8 ccm N (8.3°, 735.5 mm).

C₁₇H₁₅N₃. Ber. C 78.16, H 5.75, N 16.09.

Gef. » 78.91, 77.75, » 5.86, 5.67, » 15.84, 16.57.

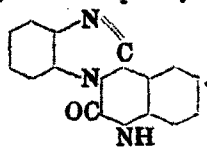
Die Lösungen dieses Körpers zeigten eine besondere Tendenz zur Ausscheidung colloidaler Massen, was, nebenbei bemerkt, auch am (β)-*o*-Amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol zu beobachten ist. Sollten vielleicht überhaupt tautomere Körper colloidale Massen leichter bilden, als andere, stabil gebaute Substanzen?

Das bei 193° schmelzende Präparat krystallisierte in sehr feinen, weissen Nadeln, die an der Sonne rasch gelb wurden. Die Löslichkeitsverhältnisse waren analog denjenigen anderer Dianhydrobasen. Die niedriger schmelzende Fraction vom Schmp. 172° löste sich leichter in organischen Solventien, die höher (bei 218°) schmelzende bedeutend schwerer.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, diese merkwürdigen That-sachen an grösseren Materialmengen genauer zu erforschen.

IV. Dihydrodianhydroverbindungen.

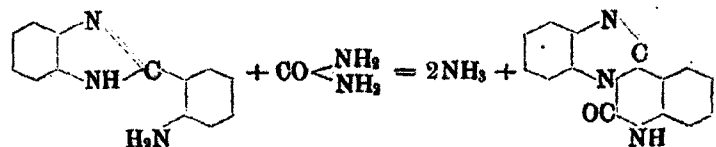
a) Sauerstoffhaltige Derivate.

Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol.

Diese Verbindung entsteht durch Condensation von (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol mit Harnstoff, Phosgen oder Chlorkohlensäure-ester; sie ist auch ein Product der Oxydation mittels Chromsäure in Eisessiglösung derjenigen Dianhydroverbindungen, welche sich vom (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol ableiten, also z. B. des Methenyl-, Propenyl-, Benzenyl-Carb-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazols.

Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Carbonylderivates eignet sich am besten die Condensation von 1 Theil Aminophenylbenzimidazol mit 2–3 Theilen Harnstoff.

Das fein verriebene Gemisch beider Körper erhitzt man im Kölbchen über freiem Feuer unter fortwährendem Umschwenken oder im Metallbade, so lange noch Ammoniak entweicht:



und reinigt dann das Rohproduct durch Umkrystallisiren aus Eisessig. Der Körper behält ein Molekül Krystalleisessig, welches bei 104° entweicht.

0.2597 g Sbst.: 0.6225 g CO₂, 0.11195 g H₂O.

0.2517 g Sbst.: 0.60425 g CO₂, 0.10755 g H₂O.

0.1583 g Sbst.: 20 ccm N (12°, 742 mm).

0.1081 g Sbst.: 18.3 ccm N (7.8°, 742.5 mm).

0.1923 g Sbst.: 0.0391 g C₂H₄O₂ (bei 104°).

C₁₄H₉N₃O + C₇H₄O₂.

Ber. C 65.08, H 4.41, N 14.24, C₇H₄O₂ 20.34.

Gef. » 65.37, 65.47, » 4.80, 4.75, » 15.12, 14.55, » 20.33.

0.1651 g Sbst. (bei 105° getr.): 0.4355 g CO₂, 0.0616 g H₂O.

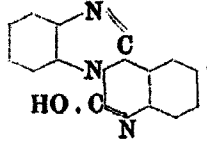
C₁₄H₉N₃O. Ber. C 71.49, H 3.83.

Gef. » 71.94, » 4.14.

Carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol ist in den gebräuchlichen organischen Solventien äusserst schwer löslich, leicht löst es sich in heissem Eisessig und in Phenylhydrazin (aus letzterem krystallisirt es ohne Krystalllösungsmittel); es schmilzt scharf bei 334° und destillirt bei be-

deutend höherer Temperatur unter nur geringer Zersetzung. In Wasser praktisch unlöslich.

Es besitzt gleichzeitig schwach basische und schwach saure Eigenschaften; es löst sich ziemlich leicht in der Siedehitze in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure u. dergl., indem es entsprechende Salze bildet: es löst sich aber auch in siedenden Alkalilauge, — die alsdann entstehenden Metallsalze könnten das Metallatom in der früheren Imidgruppe enthalten, oder sie leiten sich vielleicht von der tautomeren Form eines Oxymethenylaminophenylbenzimidazols ab:



Der neue Körper ist, gleich den anderen Derivaten vom Typus der Dihydrodianhydroverbindungen, beständiger als die Dianhydroverbindungen. Durch 10-stündiges Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohr mit der 6-fachen Gewichtsmenge Wasser hat er keine Veränderung erlitten; erst als in dasselbe Rohr noch die 20-fache Gewichtsmenge der organischen Verbindung an concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.20) nachgefüllt und weitere zehn Stunden auf 190° erhitzt wurde, erfolgte die Aufspaltung des 6-gliedrigen Ringes zum Chlorhydrat des (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazols und Kohlensäure.

Das Carbonylderivat widersteht in amylalkoholischer Lösung der Einwirkung von Natriummetall.

Das Chlorhydrat enthält je nach den Bildungsverhältnissen ein oder zwei Moleküle Salzsäure gebunden: $C_{14}H_9N_3O \cdot HCl$ oder $C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl$. Beide Salze sind recht unbeständig, verlieren leicht Salzsäure, das zweisäurige z. B. vollkommen schon bei 105°; daher auch die ziemlich unsicheren Analysenresultate, die besonders bei dem zweisäurigen Salz den Krystallwassergehalt von 1 Molekül nicht ausschliessen. Das einfachsaure Salz bildet dicke, prismatische Nadeln von bräunlicher Farbe, das zweite mikroskopische, strohgelbe Nadeln.

0.2085 g Sbst.: 0.1107 g AgCl.

0.2597 g Sbst.: 0.2245 g AgCl.

$C_{14}H_9N_3O \cdot HCl$ Ber. Cl 13.07. Gef. Cl 13.13.

$C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl$ » » 23.05. » » 21.39.

$C_{14}H_9N_3O \cdot 2HCl + H_2O$ » » 21.78.

Sulfat, weisse Nadeln vom Schmp. 298°.

Dinitro-carbonyl-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol,
 $C_{14}H_7N_3O(NO_2)_2$.

Es wurden 2 Theile Carbonylaminophenylbenzimidazol in 13 Gewichtstheilen concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 ge-

löst und nach 14-stündigem Stehenlassen in Wasser gegossen. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt.

0.2222 g Sbst.: 0.4251 g CO_2 , 0.0474 g H_2O .

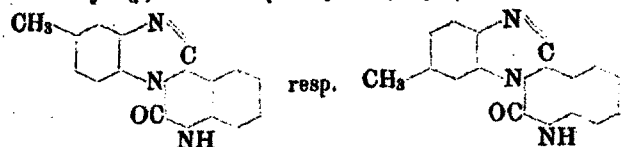
0.1223 g Sbst.: 24.4 ccm N (26°, 734.5 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_5$. Ber. C 51.69, H 2.15, N 21.54.

Gef. » 52.15, » 2.37, » 21.36.

Die Dinitroverbindung krystallisirt in gelben Warzen und aus mikroskopischen Nadeln zusammengesetzten Nieren; schmilzt bei 315°, jedoch, unscharf, unter vorhergehendem Erweichen. Enthält keinen Krystalleisessig. In organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, sehr schwer löslich in Eisessig. In Folge der Anwesenheit zweier Nitrogruppen hat dieses Carbonylderivat mehr sauren Charakter, es ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Schwefelsäure, jedoch fällt es aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert aus. Mit Alkalilaugen übergossen, färbt es sich intensiv gelb, doch geht es nur in geringer Menge in Lösung — aus solchen alkalischen Lösungen wird es auf Säurezusatz in Form hellgelber Flocken ausgefällt.

Carbonyl-(β)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol,



Das fein gepulverte Aminophenyltolimidazol wurde mit überschüssiger 20-procentiger Lösung von Phosgen in Toluol übergossen und im geschlossenen Kolben bei einer Temperatur von 6–8° ca. drei Wochen lang stehen gelassen. Das überschüssige Phosgen wurde sodann durch Alkohol zerstört, das feste Product am Filter gesammelt und nach dem Austrocknen aus Alkohol, oder besser aus Eisessig umkrystallisirt; in diesem letzteren Fall enthält es ein Molekül Krystalleisessig.

0.1583 g Sbst.: 0.0299 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (bei 104°).

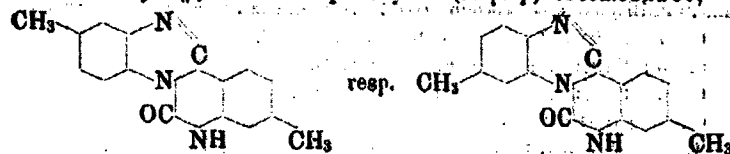
0.1284 g Sbst.: 18.2 ccm N (14°, 734 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 19.41. Gef. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 18.88.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 16.86. Gef. N 16.10.

Carbonyl-(β)-*o*-aminophenyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol krystallisirt in schneeweissen, mikroskopischen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmp. 343°. In Alkohol, Aceton, Benzol u. dergl. ist es sehr schwer löslich, etwas leichter löslich in Eisessig. In Wasser, Ammoniak und alkalischen Laugen, auch in verdünnten Mineralsäuren ist es praktisch unlöslich oder, wie in Säuren, äusserst schwer löslich.

Carbonyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol,



Der Körper wurde vorläufig nur durch Oxydation des Methenyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazols mit Chromsäure erhalten. Ein Gewichtstheil dieser Methenyldianhydrobase wurde in 20 Theilen Eisessig gelöst und allmählich mit einer Lösung von 1 Theil Chromsäure in 10 Theilen Eisessig versetzt; währenddem und nachher wurde die Temperatur noch zwei Stunden lang nahe dem Sieden erhalten. Die grüne Reaktionsmasse wurde sodann mit viel Wasser versetzt, der dadurch gefällte Niederschlag am Filter gesammelt, gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Im Laufe von 24 Stunden haben sich am Boden und Wänden des Gefässes kugelige Krystallaggregate gebildet, durchscheinend und rehbraun. Schmp. 182°.

0.1906 g Sbst.: 0.5048 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

0.1974 g Sbst.: 28 ccm N (20.3°, 732 mm).

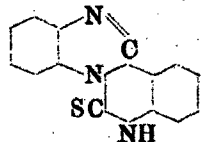
C₁₅H₁₃N₃O. Ber. C 78.00, H 4.94, N 15.97.

Gef. » 72.23, » 5.21, » 15.60.

In den Löslichkeitsverhältnissen dieses Körpers und seiner zwei nächsten Analogen besteht ein auffallender Unterschied, ähnlich dem, welchen wir schon an den Schmelztemperaturen dieser drei Körper bemerken. Carbonyl-(β)-*o*-amino-*p*-tolyl-*m* (resp. -*p*)-tolimidazol ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton u. dergl.; sehr schwer in Aether und Ligroin. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; die Anwesenheit von 2 Methylgruppen hat den Charakter der typischen Verbindung in vielen Richtungen modificirt.

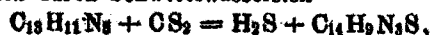
b) Schwefelhaltige Derivate.

Thiocarb-(β)-*o*-aminophenylbenzimidazol,



(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 3 g (β)-*o*-Aminophenylbenzimidazol mit 12 ccm Schwefelkohlenstoff zuerst 8 Stunden auf 155°; sodann noch 4 Stunden auf 185°. Im Rohr herrscht bedeutender Druck durch Schwefelwasserstoff



und es ist mit einer festen Krystallmasse erfüllt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 291° schmilzt.

0.20175 g Sbst.: 0.48925 g CO₂, 0.0825 g H₂O.

0.193 g Sbst.: 0.4735 g CO₂, 0.08 g H₂O.

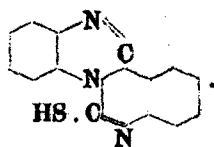
0.145 g Sbst.: 22.6 ccm N (16.7°, 735 mm).

0.2655 g Sbst.: 0.2415 g BaSO₄.

C₁₄H₉N₃S. Ber. C 66.93, H 3.59, N 16.73, S 12.75.

Gef. » 66.13, 66.90, » 4.54, 4.60, » 17.50, » 12.49.

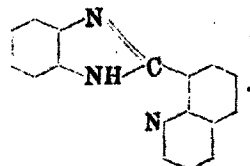
Blassgelbe Nadeln, Schmp. 291°. Ziemlich leicht löslich in heissem Chloroform, Aceton und Eisessig, bedeutend schwerer in Alkohol, noch schwerer in Benzol. Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren, löslich in Laugen. Die Verbindung hat also deutlich sauren Charakter, was in folgender Mercaptanformel Ausdruck finden könnte:



Sie ist sehr beständig und erlitt keine Veränderung durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 170° mit der zehnfachen Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure vom spec. Gew. 1.20, ebenso blieb sie beim Erwärmen im Rohr auf 170° mit Wasser und blankem Kupfer unverändert.

V. Chinolinbenzimidazole.

(*p*)-*o*-Chinolinbenzimidazol,



(Gemeinschaftlich mit St. Kozakowski.)

Zur Darstellung dieses Chinolinderivates wurden 3 g *o*-Aminophenylbenzimidazol mit 3 g Glycerin, 3 g Nitrobenzol und 18 ccm concentrirter Schwefelsäure vermischt und unter Rückfluss über freier Flamme so lange erwärmt, bis die Mischung in eine heftige Reaction gerieth. Dieses erfolgte in der Regel in dem Moment, wo die Flüssigkeit bis auf ca. 150° erhitzt ist. Sie erhitzt sich dann weiter von selbst bis auf ca. 205°, worauf die Temperatur sinkt. Bei 140° fängt das Erhitzen mit der Lampe von aussen wieder an und erst nach ca. 3 Stunden wurde das vorher etwas abgekühlte Reactionsproduct in 300 ccm Wasser eingegossen. Ohne die saure Masse mit Natriumnitrit zu versetzen, wurde zur Entfernung von Nitrobenzol im Wasser-

dampfstrom destillirt und der Rückstand alkalisirt, wodurch nach Filtration zwei Partien entstanden: der Niederschlag A und das Filtrat B, welche besonders verarbeitet wurden.

Der Niederschlag A wurde mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol des Auszugs bis auf ein geringes Volumen abdestillirt und die im Rückstand enthaltene organische Materie in Form chokoladebrauner Flocken durch Wasserzusatz gefällt. Das Chinolinderivat wurde nun von pechartigen Verunreinigungen befreit und krystallisirt erhalten durch Aufeinanderfolge der Operationen: Auflösung des flockigen Niederschlages in verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Alkalisiren des Filtrats und sofortiges Ausschütteln mit Aether (der Aetherrückstand kann eventuell denselben Manipulationen ein zweites Mal unterworfen werden). Der krystallinisch erstarrte Aetherrückstand wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in chemisch reinem Zustand, Schmp. 124°, isolirt.

In ganz analoger Weise wurde auch das alkalische Filtrat B verarbeitet. Das mühsame Ausschütteln mit Aether geht am raschesten vor sich, wenn in den Scheidetrichter vorerst Aether und Lauge, erst dann in kleinen Partien während fortwährenden Schüttelns das Sulfat der Base eingeführt wird.

0.207 g Sbst.: 0.56835 g CO₂, 0.098 g H₂O.

0.16 g Sbst.: 23.5 ccm N (22°, 735 mm).

0.2420 g Sbst.: 0.0184 g H₂O (bei 105°).

0.2560 g Sbst.: 0.0202 g H₂O (bei 105°).

C₁₀H₁₁N₃ + H₂O. Ber. C 73.00, H 4.94, N 15.97, H₂O 6.84.

Gef. » 74.20, » 4.99, » 16.07, » 7.60, 7.89.

0.2358 g Sbst.: 0.6782 g CO₂, 0.0975 g H₂O.

C₁₈H₁₁N₃. Ber. C 78.37, H 4.49.

Gef. » 78.39, » 4.59.

Aus den letzten schmierigsten Rückständen gelingt es gewöhnlich, noch etwas reines Chinolinbenzimidazol darzustellen durch Behandeln derselben während einiger Stunden in der Wärme mit viel Alkohol und pulverisirtem Kaliumhydrat. Durch eine zwei- oder drei-malige derartige Extraction entzieht Alkohol den nunmehr schon schwarzen, amorphen Rückständen alle löslichen Basen. Die nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende Substanz muss wie früher durch Ueberführen in das Sulfat gereinigt werden.

Wurde das Condensationsproduct der Skraup'schen Reaction in der angegebenen Weise sorgfältig verarbeitet, so erreicht die Ausbeute an reinem Chinolinbenzimidazol 50 pCt. der theoretischen. Es ist selbstverständlich, dass auch entsprechend vergrößerte Mengenverhältnisse auf einmal verarbeitet werden können, es empfiehlt sich dann aber, die Aetherextraction durch Erschöpfen mit Chloroform zu ersetzen, da letzteres unvergleichlich leichter das Chinolinbenzimidazol löst.

(β)-*o*-Chinolinbenzimidazol krystallisiert aus Alkohol in concentrirten, gruppirten, bräunlich-gelben Nadeln, oder scharf abgeschnittenen Säulchen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches bei 105° entweicht. Es schmilzt bei 124°. Es ist sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton; leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Benzol; sehr schwer löslich in Aether. Praktisch unlöslich in Ligroin, Wasser, Ammoniak und Laugen, löslich zu gelb gefärbten Lösungen der Salze in Säuren. Einige von diesen Salzen, wie z. B. das in verästelten Nadeln krystallisirte Nitrat, sind in Wasser sehr schwer löslich.

Sulfat, $C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$. Krystallisirt in Warzen, die aus gelben Nadeln bestehen. Schmp. 287°.

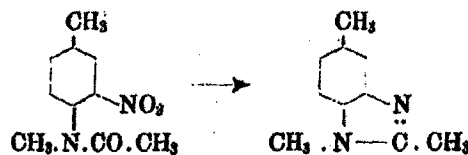
0.1611 g Sbst.: 0.1070 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$. Ber. SO_4 27.99. Gef. SO_4 27.32.

Weitere Versuche über das Chinolinbenzimidazol und seine Homologen sind in meinem Laboratorium im Gange.

Ueber den Bildungsmechanismus der Dianhydroverbindungen.

Zum Schluss dieser Arbeit scheint es mir angezeigt, mit ein paar Worten auf den Modus des Wasseraustritts aus den Molekeln der Acyl-*o*-aminophenylbenzimidazole in dem Moment ihrer Condensation zu Dianhydroverbindungen hinzuweisen. Es ist das eine Frage, die innig zusammenhängt mit dem Bildungsmechanismus gewöhnlicher Benzimidazole, worauf ich vor zwölf Jahren in meiner ersten Mittheilung »Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen«¹⁾ aufmerksam machte. In der zweiten Mittheilung über diesen Gegenstand²⁾ habe ich nachgewiesen, dass *m*-Nitro-*p*-Methylacetoluid durch Reduction ein Methyläthyldiaminotoluol,



ergibt, dass also bei der Bildung dieser Anhydrobase das Sauerstoffatom des Säureradicales mit zwei Wasserstoffatomen derselben Aminogruppe als Wasser austritt. Dass an der alkylfreien Verbindung, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot NH \cdot (CO \cdot CH_3)$, der Vorgang des Wasseraustritts ebenso vor sich geht, wurde ein paar Jahre später von Eugen Bamberger bewiesen³⁾.

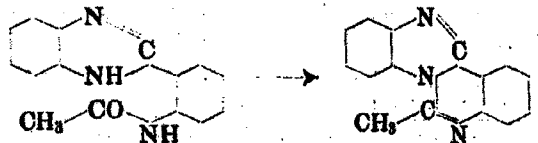
Die in dieser Abhandlung beschriebenen Dianhydroverbindungen enthalten einen neuen Ring, der, obwohl sechsgliedrig, in seinen Func-

¹⁾ Diese Berichte 10, 715.

²⁾ Diese Berichte 20, 1874.

³⁾ E. Bamberger u. Jul. Lorenzen, Ann. d. Chem. 273, 271.

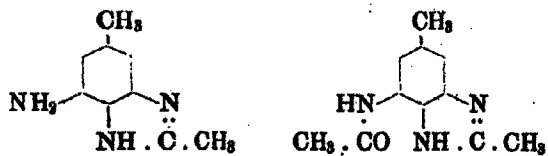
tionen dem fünfgliedrigen Ring der Benzimidazole nahe steht. Derselbe verdankt seine Entstehung einem anderen Modus des Wasser- austritts: das Sauerstoffatom der Acylgruppe entnahm im Momente der Bildung von Wasser die Wasserstoffatome zwei verschiedenen Stickstoffatomen:



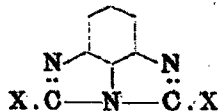
und dennoch erfolgt der Ringschluss bei der trocknen Destillation gerade so leicht an diesen Körpern, wie z. B. am Acetphenyldiamin im Momente seiner Umwandlung zu Aethenyldiaminobenzol.

Ist dieser Condensationsmodus nur den hier beschriebenen sechsgliedrigen Ringen eigenthümlich? Wäre er nicht bei den gewöhnlichen fünfgliedrigen Benzimidazolringen durchführbar? Das sind Fragen, die sich von selbst aufdrängen und das Experiment herausfordern.

Die Structure der in meiner ersten Abhandlung beschriebenen Verbindungen



und die Art und Weise, wie aus Acetäthyltriaminotoluol ein Diäthyltriaminotoluol entstehen müsste, erinnern lebhaft an die hier beschriebenen Condensationsvorgänge. Es erscheint demnach angezeigt, die Versuche zur Darstellung der Dianhydroverbindungen vom Typus



nochmals aufzunehmen, da kein triftiger Grund vorhanden ist, der gegen einen solchen Condensationsmodus sprechen würde.

Nach dieser Richtung sind in meinem Laboratorium Vorarbeiten im Gange.

Lemberg, im Mai 1899.

Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

229. Julius Stieglitz und B. H. Mo Kee: Ueber die Darstellung von Alkylisoharnstoffen aus Cyanamiden.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Die eingehende Untersuchung des Verhaltens der von Lengfeld und Stieglitz¹⁾ zuerst dargestellten Alkylisocarbanilide, $(C_6H_5.NH)C(:N.C_6H_5)OR$, welche F. B. Dains²⁾ unter der Leitung des Einen von uns ausgeführt und unlängst mitgetheilt hat, führte zu dem interessanten Ergebniss, dass diese Verbindungen sich von den gewöhnlichen Imidoäthern in wesentlichen Punkten unterscheiden. Vor allen Dingen sind die Alkylisocarbanilide ungleich beständiger gegen die verseifende Wirkung von verdünnten Säuren, und bei schliesslichem Zerfall, z. B. bei längerem Erhitzen selbst mit sehr verdünnter Salzsäure (1 proc.), geben sie Carbanilide und Alkylchloride nach der Gleichung



Die Salze der gewöhnlichen Imidoäther, z. B. Benzimidoäther, werden, wie bekannt, schon in der Kälte schnell verseift unter Mitwirkung des Wassers nach:



In ähnlicher Weise verhalten sich die sonst so nahe stehenden zwei Körperklassen recht verschieden gegen Aminbasen, wie Anilin: die Imidoäther werden leicht in Amidine verwandelt, die Harnstoffäther sind kaum reactionsfähig gegen Anilin. Beide Unterschiede lassen sich auf ein ungewöhnliches Verhalten der doppelten Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zurückführen, welches, mit anderem, geeignet ist, Licht auf die Constitution der Salze der Imidobasen³⁾ zu werfen und voraussichtlich zu einer Einsicht in den eigentlichen Vorgang der Verseifung von Säureestern, Säureamiden u. s. w. durch verdünnte Säuren zu führen. Zur sicheren Begründung solcher Ansichten ist es vor allen Dingen nöthig geworden, weitere Alkylisoharnstoffe — unsymmetrische, aliphatische und die Muttersubstanzen, $NH_2.C(:NH)OR$ — darzustellen und zu untersuchen, da das abnorme Verhalten der Doppelbindung in der Carbimidgruppe ($C:N$) durch die hemmende Wirkung der Nachbarschaft der zwei Alkylgruppen der Isocarbanilide verursacht sein konnte, sind doch solche störende stereochemische Einflüsse gerade bei Estern⁴⁾, Amididen⁵⁾ u. s. w. be-

¹⁾ Lengfeld und Stieglitz, diese Berichte 27, 926, und Amer. Chem. Journ. 17, 98; Stieglitz, diese Berichte 28, 578.

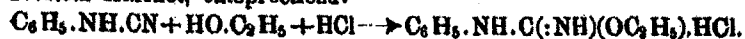
²⁾ Journ. Am. chem. Soc. 21 (1899), 136.

³⁾ Stieglitz, Am. Chem. Journ. 21 (1899), 101.

⁴⁾ V. Meyer, diese Berichte 27, 510 u. s. w.

⁵⁾ Ira Remsen, Am. Chem. Journ. 21, 281 u. s. w.

obachtet worden. Zur Darstellung solcher Alkylisoharnstoffe scheinen die Cyanamide, isomer mit den Carbodiimiden, besonders geeignet. Die ersten Versuche sind mit Phenylcyanamid gemacht worden. Die bei den Carbodiimiden erfolgreichen Methoden — Anlagerung von Alkohol durch längeres Erhitzen mit Alkohol auf 160° oder in der Kälte mittels Natriumalkoholat oder schliesslich durch Chlorwasserstoffsäure und Natriumalkoholat — sind bis jetzt ohne Erfolg bei den Cyanamiden geblieben. Quantitative Ausbeuten werden aber erhalten durch Einleiten von wenig trockner Chlorwasserstoffsäure in eine Lösung des Phenylcyanamides in einem grossen Ueberschuss von absolutem Alkohol, entsprechend:



Phenylcyanamid verhält sich in dieser Beziehung fast wie ein gewöhnliches Nitril und verschieden von den unzweifelhaften Carbodiimiden, wie $\text{C}(\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Sollte Methylphenylcyanamid, $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_3)\text{CN}$, ein unzweifelhaftes Amidonitril, dasselbe Verhalten zeigen (es ist jetzt in Angriff genommen), so wäre diese Reaction geeignet, als Beitrag zur Feststellung der bestrittenen Constitution von Phenylcyanamid¹⁾ zu gelten, zu Gunsten der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{ON}$ und gegen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}:\text{C}:\text{NH}$.

Experimentelles (von R. H. Mc Kee).

Aethyl-iso-phenylharnstoff (Imino-phenylcarbaminsäureester),
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

In eine Lösung von 6.3 g (1 Mol.) krystallisiertem Cyananilid²⁾, aus Phenylthioharnstoff dargestellt, in 18–23 g (8–10 Mol.) absoluten Aethylalkohol wurden, unter Eiskühlung, 3–3.6 g (1.5–2 Mol.) trockne Chlorwasserstoffsäure eingeleitet. Nach zwei Tagen wurde die Mischung in überschüssige, 15-procentige Kalilauge eingetragen und das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Waschen wurde die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat oder Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether abdestillirt. Versucht man das zurückbleibende Oel direct im Vacuum zu destilliren, so verursacht die geringe Menge Krystalle (Phenylharnstoff, Triphenylmelamine u. s. w.) sehr lästiges Schäumen. Aus diesem Grunde wurde der Harnstoffäther nochmals in leichtsiedendem Ligroin (Sdp. 40–60°) aufgenommen. Bei der ersten Destillation des so gereinigten Oels in einem geräumigen Fractionirkolben ging fast die ganze Menge bei 138° (19 mm Druck) über. Bei wiederholter Destillation wurde der Siedepunkt zu 138.5° bei 19 mm Druck bestimmt.

¹⁾ Vgl. Meyer und Jacobson, Band 2, 197.

²⁾ Hofmann, diese Berichte 18, 3220.

0.1642 g Sbst.: 0.3971 g CO₂, 0.1152 g H₂O.

0.2861 g Sbst.: 0.6913 g » 0.1987 g »

C₉H₁₃N₃O. Ber. C 65.77, H 7.38.

Gef. » 65.96, 65.90, » 7.79, 7.52.

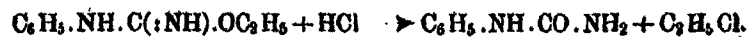
Aethylisophenylharnstoff bildet ein wasserhelles, brenzlich riechendes Oel von basischem Geruch. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Ligroin und etwas löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaction. Der Brechungsindex wurde mittels des Abbé'schen Refractometers bei 23° als 1.5575 gefunden.

Eine concentrirte Lösung des Harnstoffäthers in starkem Alkohol gab mit Platinchlorwasserstoffsäure ein tief gelbes Salz, sehr schwer löslich in Wasser und ziemlich schwer löslich in Alkohol. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde eine Platinbestimmung ausgeführt.

0.1392 g Sbst.: 0.0869 g Pt.

(C₉H₁₃N₃O)₂H₂PtCl₆. Ber. Pt 26.40. Gef. Pt 26.51.

Der Harnstoffäther ist, hiernach zu urtheilen, eine einsäurige Base wie die Alkylisocarbanilide¹⁾. Die Constitution des Aethers wurde bestätigt durch Zersetzen mit trockner Chlorwasserstoffsäure. Bei 78° beginnt die Entwicklung von Aethylchlorid in grossen Mengen. Es wurde über Alkali aufgefangen und an der Verbrennlichkeit mit grün gesäumter Flamme erkannt. In dem Zersetzungsgefäss blieb eine Krystallmasse von Phenylharnstoff, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 145° ergab. Mit synthetischem Phenylharnstoff gemengt, blieb der Schmelzpunkt unverändert. Die Zersetzung fand also, wie erwartet²⁾, statt nach:



Die Anwendung der beschriebenen Methode zur Darstellung der Harnstoffäther aus Cyanamiden wird vorbehalten und deren Untersuchung nach den Eingangs besprochenen Gesichtspunkten fortgesetzt.

Chicago, den 8. Mai 1899.

¹⁾ Vgl. Stieglitz, Amer. Chem. Journ. 21, 101.

²⁾ Lengfeld u. Stieglitz, diese Berichte 27, 927.

280. Gustaf Hellsing: Ueber das Chrysean.

(Eingegangen am 17. Mai.)

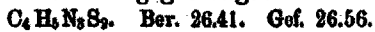
Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte wässrige Cyankaliumlösung erhielt Wallach¹⁾ einen Körper der Zusammensetzung: $C_4H_5N_3S_2$, den er Chrysean nannte.

Seit einiger Zeit mit einer Untersuchung über die Constitution dieser Substanz beschäftigt, wurde ich zur Vermuthung geleitet, dass das Chrysean nicht direct durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Cyankalium, sondern erst mittelbar durch intermediäre Reactionsproducte gebildet werde.

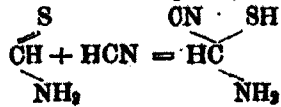
Wenn man annimmt, dass der Schwefelwasserstoff hier analog wirkt wie auf Cyan und einige Nitrile, sollte man zunächst Thioformamid erhalten. Doch ergaben die Versuche, die ich anstellte, um aus einer Cyankaliumlösung, in welche ich einige Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet hatte, Thioformamid zu isoliren, kein Resultat.

Um zu erforschen, ob dessen ungeachtet Chrysean aus Thioformamid gebildet werden kann, wurde folgender Versuch gemacht. Zu Thioformamid, nach Hofmann²⁾ dargestellt, wurde eine concentrirte Cyankaliumlösung gesetzt, wobei schon nach einigen Minuten das Ganze zu einem Krystallbrei unter Erwärmen und starker Entwicklung von Ammoniakgas erstarrt. Die Krystalle, die mit kaltem Wasser, worin sie beinahe unlöslich sind, gewaschen wurden, stellten sich sowohl durch ihre Eigenschaften als durch die Reactionen, welche von Wallach für das Chrysean angegeben sind, als mit dieser Substanz identisch heraus.

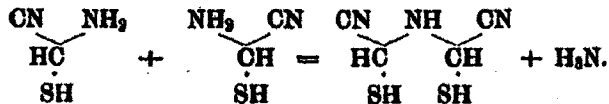
Eine Stickstoffbestimmung gab folgende Werthe:



Aus dieser Bildungsweise des Chryseans kann auch seine Constitution mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit hergeleitet werden. Man muss ja annehmen, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Cyankaliumlösung Thioformamid das erste Reactionsproduct ist. Dies addirt jetzt Cyanwasserstoff folgendermassen:



Diese letztere Substanz aber scheint nicht für sich existiren zu können, sondern wird folgendermassen in Chrysean und Ammoniak umgesetzt:



¹⁾ Diese Berichte 7, 902.

²⁾ Diese Berichte 11, 840.

Dass diese letztere Constitution dem Chrysean wirklich zukommt, bekräftigen alle bisher gewonnenen Resultate meiner Untersuchungen über diese Substanz, über welche Untersuchungen ich bald ausführlich berichten zu können hoffe.

Upsala, Universitätslaboratorium.

231. W. Jagelki: Ueber Camphenilon.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 19. Mai.)

Bei der Oxydation von Camphen mit verdünnter Salpetersäure haben Marsh und Gardner¹⁾ nach Eindampfen der Oxydationsflüssigkeit als Hauptproduct die dreibasische Camphoylsäure, $C_{10}H_{14}O_3$, erhalten, welche durch spätere, von Bredt und Jagelki²⁾ angestellte Untersuchungen auf Grund der Bredt'schen Camphenformel³⁾ als Carboxylapocamphersäure angesprochen wurde. Unterwirft man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit, ohne vorheriges Eindampfen, der Destillation mit Wasserdampf, so enthält das Destillat eine Reihe interessanter Reactionsproducte, und zwar bis zu einer Ausbeute von 35–40 pCt.

Folgende Körper wurden isolirt:

1. Eine ungesättigte Säure, $C_{10}H_{14}O_2$. Unlöslich in Wasser; krystallisirt aus Alkohol in wohlansgebildeten Krystallen. Schmp. 147°; Sdp. 145° (bei 12 mm). Diese Säure scheint mit der von Wagner⁴⁾ durch Dehydratation der Camphenylsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, gewonnenen Dehydrocamphenylsäure, Schmp. 147.5–148°, identisch zu sein. In Folge der geringen Ausbeute von 0.8–1 pCt. war eine eingehendere Untersuchung nicht möglich.

2. Das Keton, $C_{10}H_{14}O$. Camphenilon. Dasselbe erwies sich identisch mit einem von Wagner⁵⁾ durch Oxydation der Camphenylsäure dargestellten Keton. Das auf diese Weise erhaltene Product, Sdp. 81° (bei 15 mm), Schmp. 36°, enthielt stets Spuren einer stickstoffhaltigen Substanz beigemischt. Es ist dem Campher in sehr vielen Eigenschaften ähnlich, besitzt starken Campher-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1891 (I), 648; 1896 (I), 74.

²⁾ Chem.-Zeitung 20 (1896), 842.

³⁾ Diese Berichte 26, 3047.

⁴⁾ Chem. Centr.-Blatt 1897 (I), 106.

⁵⁾ *ibid.*

geruch und wirkt in physiologischer Hinsicht nach gütiger Mittheilung des Hrn. Professor Dr. Geppert wie Campher. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 70° macht sich unter Abgabe von schwefliger Säure ein starker cumarinartiger Geruch bemerkbar. Gegen Salpetersäure und Kaliumpermanganat ist es sehr beständig. Die Ausbeute betrug 16 pCt.

3. Camphenilnitrit, $C_{10}H_{15} \cdot O \cdot NO$. Sdp. 147° (bei 12 mm), Schmp. 66°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es krystallisirt aus Ligroin in hellgelben Nadeln, die bei starkem Erhitzen verpuffen, und bildet kein Kaliumsalz.

Beim schwachem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine prächtige, kirschrothe Farbe auf; mit verschiedenen anderen Reagentien zeigt es schöne Farbreactionen. Die Ausbeute betrug 15 pCt.

Das Nitrit wurde Gegenstand weiterer Untersuchung, die folgendes Ergebniss hatte:

a) Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Zinkstaub und Eisessig, wie auch mittels Natrium und Alkohol entsteht kein Amin, sondern glatt Camphenilaldehyd, $C_{10}H_{16}O$, der bereits früher von Bredt und Jagelki¹⁾ durch Oxydation des Camphens mittels Chromylchlorid gewonnen und dessen entsprechende Oxysäure, die sich mit der Wagner'schen Camphenylsäure identisch erwies, als Camphenilolsäure, $C_{10}H_{16}O_3$, bezeichnet wurde. Sdp. 90° (bei 10 mm). Derselbe wurde weiter charakterisirt durch Darstellung der Bisulfitverbindung und Ueberführung in die Camphenilansäure, $C_{10}H_{16}O_3$ ²⁾.

Die Erklärung dieser wie auch der folgenden Reactionen folgt weiter unten.

b) Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet das Nitrit Kohlensäureanhydrid und Camphenilon, $C_9H_{14}O$. Schmp. 38°; Sdp. 75° (bei 14 mm).

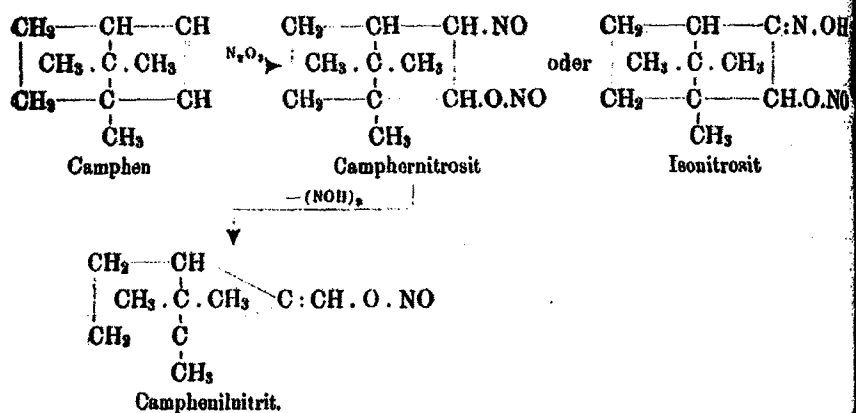
c) Wird das Nitrit während einiger Stunden mit einer concentrirten, wässrigen oder alkoholischen Kalihydratlösung am Rückflusskühler erhitzt, so bildet sich neben Kohlensäure und Ammoniak in quantitativer Ausbeute Camphenilon. Schmp. 38°; Sdp. 71° (bei 10 mm). Das nach beiden letzteren Methoden dargestellte Keton zeichnet sich vor dem durch Salpetersäure erhaltenen Product durch absolute Reinheit aus, daher der Unterschied im Schmelz- und Siedepunkt. Das Oxim schmolz bei 105–106°.

Die vorstehenden Reactionen erklären sich in folgender Weise:

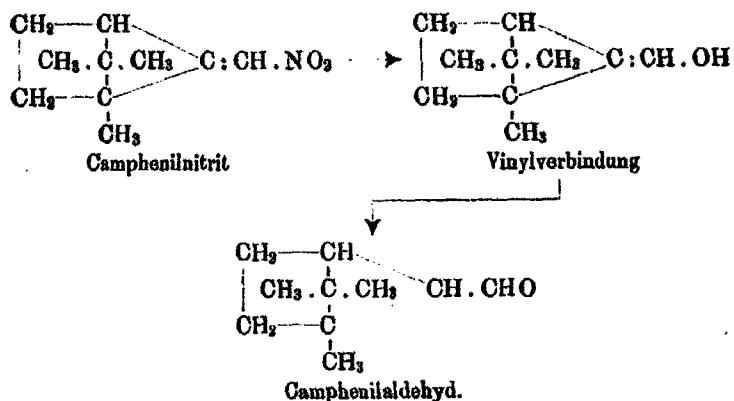
Das bei der Oxydation von Camphen mit Salpetersäure gebildete Camphenilnitrit verdankt seine Entstehung einem inter-

¹⁾ Chem.-Ztg. 20 (1896), 842. ²⁾ ibid.

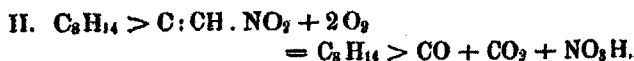
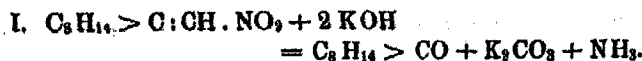
mediär gebildeten Additionsproducte, dem Camphennitrosit, welches seinerseits durch Addition der bei der Oxydation entstehenden salpetrigen Säure an Camphen gebildet wird. Das in der Hitze sehr unbeständige Nitrosit spaltet leicht untersalpetrige Säure bezw. Stickoxydul und Wasser ab und geht in das Nitrit über. Mit Annahme einer der Benzilsäurebildung entsprechenden Umlagerung lassen diese Vorgänge sich in folgender Weise formuliren:



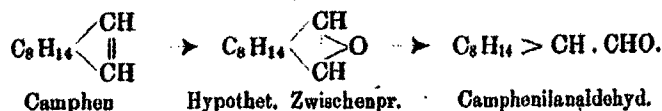
Mit Annahme dieser Formel erklärt sich die Bildung des Camphenilaldehydes durch Reduction des Camphenilnitrites so, dass die intermediär entstandene Vinylverbindung, wie viele analoge Beispiele zeigen, sich in den Aldehyd umlagert:



Die Erklärung der Ketonbildung aus dem Nitrit sowohl durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, wie auch durch Oxydation, bietet keine Schwierigkeiten:



Bei dem Uebergange des Nitrosites in das Nitrit findet somit eine ähnliche Umlagerung statt wie bei der Bildung des Camphenilaldehydes aus Camphen und Chromylchlorid, die Bredt und Ja-gelki¹⁾ in folgender Weise formulirten:



Da das Nitrit in Folge der Umlagerung nicht mehr den Habitus des Camphens besitzt, wurde es Camphenilnitrit benannt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen.

Behufs Erlangung einer guten Methode zur Darstellung von Camphenilnitrit versuchte ich, diesen Körper durch directe Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen zu gewinnen. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass in einem in Eiswasser stehenden Cylinder zu einer concentrirten Natriumnitritlösung, die mit einer verdünnten Camphen-Ligroinlösung überschichtet war, durch einen langen Trichter ab und zu Essigsäure zugesetzt wurde. Bei dieser Reaction entstanden die Producte:

1. Camphennitrosit, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$.
2. Camphennitronitrosit, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_5$.
3. Camphenilnitrit, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

Die Trennung dieser Körper geschah in folgender Weise:

1. Bei genügend langer Einwirkung schied sich in der grüngefärbten Ligroinlösung das Camphennitronitrosit als ein festes, weisses Product ab. In reinem Zustande bildet es ein schneeweisses, mehlfines Pulver. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, löst es sich in Nitrobenzol beim Erwärmen mit der für die Pseudonitrole charakteristischen, blauen Farbe auf, die beim Erkalten verschwindet und beim Erhitzen wieder zum Vorschein kommt. Bei vorsichtigem Erwärmen färbt sich die Substanz zuerst blau, bei 149° tritt unter reichlicher Abgabe von Wasser und Stickstoffoxydgasen heftige Zersetzung ein. Die Ausbeute betrug 6 pCt.

2. Der Versuch, nach dem Abdestilliren des Ligroins die grüngefärbte Flüssigkeit zu destilliren, scheiterte an der leichten Zersetz-

¹⁾ Chem.-Ztg. 20 (1896), 842.

barkeit des Nitrosites. In Folge dessen wurde das mit trockenem Aether verdünnte grüne Oel mit einer concentrirten wässrigen Kalihydratlösung kräftig durchgeschüttelt, wobei alles Nitrosit als gelbrothes Kaliumsalz ausfiel. Das aus dem Salze durch Ansäuern und Ausäthern regenerirte Product stellt ein angenehm riechendes, grünliches Oel dar, welches bei der Destillation unter vermindertem Druck bereits bei 50° sich zu zersetzen beginnt und unter Abgabe von Wasser und Stickoxydul in das Camphenilnitrit übergeht.

Camphenitrositkalium, $C_{10}H_{15}KN_2O_3$, krystallisirt aus Alkohol in rothen Krystallen, die beim Erhitzen verpuffen.

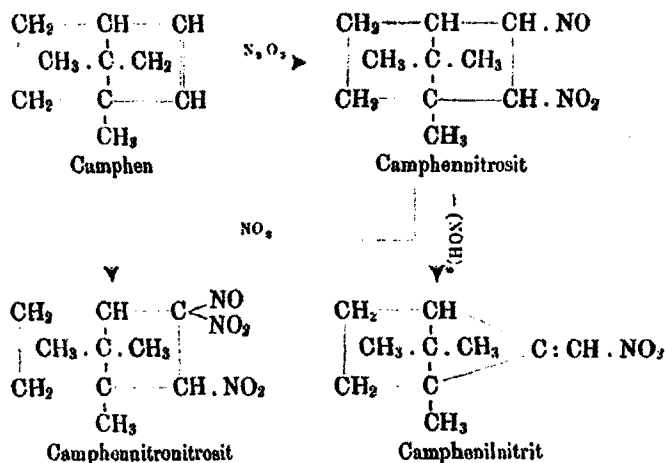
In der Absicht, das Nitrositmolekül durch Einführung der Benzoylgruppe beständiger zu machen, liess ich Camphenitrosit-Aetherlösung mit Benzoylchlorid 10 Tage lang stehen. Das gebildete

Camphenbenzoylnitrosit, $C_{18}H_{21}$ $\left\{ \begin{array}{l} C:N.O.COC_6H_5 \\ CH.NO_2 \end{array} \right.$, stellt eine

grünlich-gelbe, dicke Flüssigkeit dar und ist unter vermindertem Drucke destillirbar.

3. Camphenilnitrit, $C_{10}H_{17}NO_2$. Die vom Camphenitrositkalium abfiltrirte Aetherlösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers nadelförmige, hellgelbe Krystalle von Camphenilnitrit, das sich bereits durch theilweise Zersetzung des Nitrosites gebildet hatte. Schmp. 66°; Sdp. 147° (bei 12 mm). Es zeigte dieselben Eigenschaften wie das vorhin beschriebene Product. Durch die Bildung von Camphenilaldehyd bei der Reduction und von Camphenilou mittels Kaliumpermanganat und Kalihydrat war die Identität bewiesen.

Die Constitution dieser drei Producte ist folgende:



Zur Darstellung von Camphenilon wurde das grüne Oel längere Zeit im Vacuum auf 100° erhitzt und alsdann direct mit Kalihydrat verseift. Die Ausbeute an Keton schwankte zwischen 45—52 pCt.

In Folge der hierdurch gegebenen Möglichkeit, auf bequeme Weise grössere Mengen Camphenilon darzustellen, wurde der Körper einem weiteren Studium unterworfen.

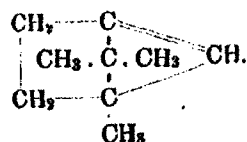
I. Stickstofffreie Derivate des Camphenilons.

1. Camphenilol, $C_8H_{14} > CH.OH$, entsteht durch wiederholte Reduction der alkoholischen Ketonlösung mit metallischem Natrium. Glänzende Blättchen. Schmp. 84°; Sdp. 88.5—89° (bei 11 mm).

2. Camphenilonpinakon, $C_8H_{14} > C(OH).(HO)C < C_8H_{14}$, wird durch wiederholte Reduction der ätherischen Ketonlösung neben dem Alkohol erhalten und von diesem mittels Wasserdampf getrennt. Messbare, tafelförmige Krystalle. Schmp. 134°; Sdp. 200—202° (bei 11 mm).

3. Camphenylchlorid, $C_8H_{14} > CH.Cl$, entsteht aus Camphenilol und Phosphorpentachlorid. Es stellt eine weisse, camphenähnliche, äusserst flüchtige Masse dar. Schmp. 50°; Sdp. 73° (bei 11 mm).

4. Camphenilen, C_9H_{12} .



Dieses niedrigere Ringhomologe des Camphens entsteht durch Erhitzen von Camphenylchlorid mit Anilin auf 175°. Es entfärbt momentan Kaliumpermanganat und Brom; mit Salpetersäure tritt eine heftige Oxydation ein. Wasserklare Flüssigkeit von camphenartigem Geruch. Sdp. 142° (unter gewöhnlichem Luftdruck).

II. Stickstoffhaltige Derivate des Camphenilons.

1. Camphenilon-Semicarbazon, $C_8H_{14} > C:N.NH.CO.NH_2$, entsteht durch kurzes Erwärmen concentrirter Lösungen von salzsaurem Semicarbazid in essigsauerm Natrium und Camphenilon in Eisessig. Weisse Krystalle. Schmp. 220—222° unter Zersetzung.

2. Camphenilonoxim, $C_8H_{14} > C:N.OH$. Dieses Oxim wurde zuerst von Wagner¹⁾ dargestellt. Es entsteht nach dem gewöhn-

¹⁾ Chem. Centralbl. 1897 (I), 1056.

lichen Oximirungsverfahren in nahezu quantitativer Ausbeute. Es bildet kleine, wasserklare Krystalle, die sowohl in verdünnten Säuren und concentrirtem Alkali wie auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin löslich sind. Schmp. 105—106°. Im Vacuum destillirbar.

a) Camphenilonoximhydrochlorid, $C_9H_{14}N(OH) \cdot HCl$, fällt beim Einleiten von trockner Chlorwasserstoffsäure in die ätherische Oximlösung als ein weisses Pulver aus. Beim Erwärmen mit Alkali bildet sich Oxim zurück, mit Säuren erwärmt macht sich ein starker süsser Nitrilgeruch bemerkbar, indem sich zugleich Oeltröpfchen abscheiden.

b) Camphenilonoximhydrobromid, $C_9H_{14}N(OH) \cdot HBr$, entsteht aus Bromwasserstoff, Oxim und Eisessig. Gelbliche Krystalle.

c) Camphenilonoximplatinechlorid, $(C_9H_{14}:N.OH)_2PtCl_6H_2$, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln. Schmp. 106°.

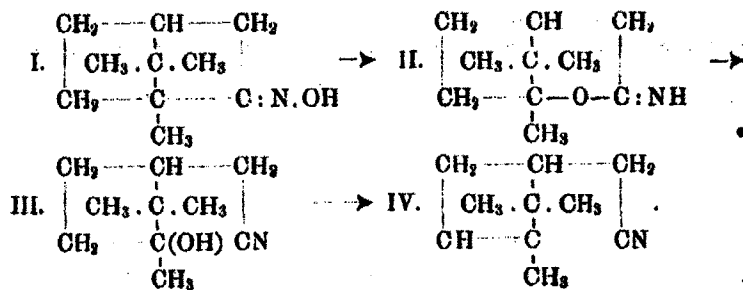
III. Umlagerung des Camphenilonoxims.

Bei der Oxydation von Camphenilonoxim mit Kaliampermanganat wird zum grossen Theil Camphenilon zurückgebildet, ein Beweis, dass bei der Oximbildung das Keton-Sauerstoffatom durch die Oximgruppe ersetzt worden ist und eine anderweitige Umlagerung nicht stattgefunden hat. Erhitzt man dagegen Camphenilonoxim mit gelinde wasserentziehenden Mitteln, wie verdünnte Schwefelsäure oder Acetylchlorid, so zeigt es das für ein Ketoxim merkwürdige Verhalten, wie die sogenannten Synaldoxime Wasser abzuspalten und in ein Nitril überzugehen. Dieselbe Eigenschaft besitzt auch das Campheroxim¹⁾, dessen Umwandlungsproduct, das Campholennitril²⁾, wie die entsprechende Säure, die Campholensäure²⁾, seit längerer Zeit Gegenstand eingehendster Untersuchungen sind. Nach der Auffassung von Bredt³⁾ geht die Nitrilbildung in der Weise vor sich, dass das Campheroxim (I) sich zunächst in einen Imidoäther mit äthylenoxydartig gebundenem Sauerstoff (II) umlagert, diese Verbindung eine weitere Umlagerung in ein Oxynitril (III) erfährt, worauf aus diesem unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser ein ungesättigtes Nitril (IV) entsteht:

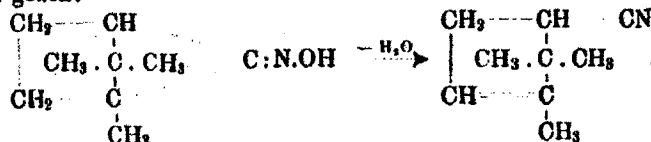
¹⁾ Diese Berichte 16, 497.

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 330. Compt. rend. 119, 799; 120, 1167; 121, 258. Bull. soc. chim. 13 u. 14, nos. 16—17. Diese Berichte 16, 497, 2981; 17, 805, 2069; 20, 485; 28, 1082, 2166; 29, 121, 3006; 30, 242, 319, 404, 594. Dissertation. Beiträge zur Kenntniss der Campholengruppe. H. Mau-
stadt. Bonn 1897.

³⁾ Nach einem Vortrage, gehalten in der chem. Section der Naturforscherversammlung in Braunschweig, 1897.



Analog diesem Vorgange musste die Nitrilbildung bei dem niedrigeren, ringhomologen Camphenilonoxim in folgender Weise vor sich gehen:

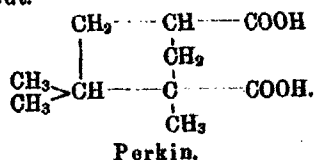
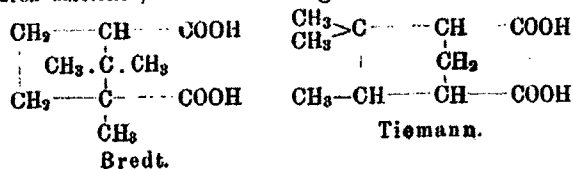


Auf Grund eines Vorschlages von Bredt¹⁾, den fünfgliedrigen Trimethylpentamethylenring, der jetzt von den maassgebenden Chemikern im Campher-molekül angenommen wird²⁾, »Camphoceanc« zu nennen, wurde das Nitril als Camphoceensäurenitril bezeichnet.

1. Camphoceensäurenitril, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Camphenilonoxim dargestellt. Nach lebhafter Salzsäureentwicklung schieden sich bei längerem Stehen aus

¹⁾ Ann. d. Chem 299, 162.

²⁾ Auch die Tiemann'sche (diese Berichte 29, 122) und Perkin'sche (Journ. Soc. Chem 73, 1-44) Camphorformel enthalten den Camphoceanring. Sie unterscheiden sich von der ursprünglichen Bredt'schen Campherformel, welche denselben als Vorbild gedient hat, nur durch die Stellung der Methylseitenketten im Pentamethylenring. Am besten wird dies ersichtlich, wenn man die betreffenden Camphersäureformeln, welche sich als Camphoceandicarbonsäuren darstellen, mit einander vergleicht:



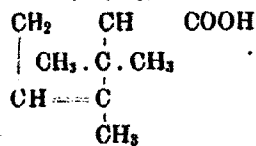
der klaren Flüssigkeit kleine Kryställchen aus. Die abgegossene Flüssigkeit wurde nach Zersetzung des überschüssigen Acetylchlorids und Waschen mit Alkali und Säure im Vacuum destillirt. Sdp. 95–100° (bei 15 mm). Das Nitril ist ein wasserklares Oel von süßlichem Geruche. Brom und Kaliumpermanganat werden momentan entfärbt; somit ungesättigt. Die Ausbeute betrug 70–80 pCt.

2. Isocamphenilnoxim, $C_9H_{15}NO$, wurde das bei der Nitrilbildung sich abscheidende krystallinische Product genannt. Aus Alkohol krystallisirt es in messbaren, tafelförmigen Krystallen, die in Wasser und Alkali unlöslich, in Alkohol, Aether, Ligroin löslich sind. Schmp. 165°. Es ist gesättigter Natur und bildet mit Schwefelsäure ein Salz. Die Ausbeute beträgt ca. 1½ pCt. Isocamphenilnoximplatinchlorid, $(C_9H_{15}NO)_2 \cdot PtCl_6H_2$, ist ein gelbes Pulver. Das Isooxim zeigte sich weder mit dem isomeren Camphenilnoxim, noch dem isomeren Säureamid identisch. Die weitere Untersuchung muss lehren, ob diese Verbindung vielleicht als ein Zwischenproduct bei der Nitrilbildung im Sinne der angegebenen Bredt'schen Erklärungsweise aufzufassen ist.

Bequemer und schneller lässt sich die Umlagerung durch kurzes Erhitzen des Oxims mit der vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1.18 spec. Gew.) bewirken. Das Nitril sott zwischen 95–105° (12 mm). Beim Erwärmen des Oxims mit verdünnter Salzsäure tritt ebenfalls Nitrilbildung ein.

3. Camphoceansäureamid, $C_9H_{15}NO$. Bei zweistündiger Verseifung des Nitrils mit alkoholischem Kali scheidet sich auf Zusatz von Wasser das Amid in leichten Flocken ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt grauweiße, glänzende Blättchen darstellen. Schmp. 155° unter Zersetzung; Sdp. 145°. Ungesättigt.

4. Camphoceansäure, $C_9H_{14}O$.

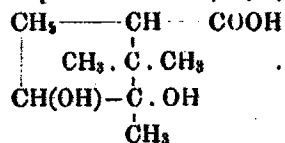


Bei lang andauernder Verseifung geht das Nitril bzw. Säureamid in das Kaliumsalz der Säure über. Nach Ansäuern der wässrigen Lösung scheidet sich die Säure zuerst als ein Oel ab, das nach Verlauf einiger Minuten zu einer grauweißen Masse erstarrt; Schmp. 54°; Sdp. 145° (14 mm). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Wasserdampf flüchtig. Brom und Kaliumpermanganat werden momentan entfärbt. Die Ausbeute aus dem Nitril ist nahezu quantitativ. Calciumsalz, $(C_9H_{13}O_2)_2Ca$, kleine, filzige Nadeln. Silbersalz, $C_9H_{13}O_2Ag$, lichtempfindliches, weißes Pulver. Kupfersalz, $(C_9H_{13}O_2)_2Cu$, grünes Pulver, löslich in

Chloroform. Natriumsalz, $C_9H_{13}O_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, kleine Nadelchen. Die Camphoceensäure konnte nicht mit einer der bekannten isomeren, ungesättigten Säuren identificirt werden

IV. Oxydationsproducte der Camphoceensäure.

1. Dihydroxycamphoceensäure, $C_9H_{16}O_4$,



Diese Säure entsteht nach der Wagner'schen Oxydationsregel¹⁾ bei vorsichtiger Oxydation von camphoceensaurem Natrium mittels einer 1-procentigen Kaliumpermanganatlösung. (Auf 1 Mol. Säure $1\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff.)

Sorgt man für stete Kühlung und operirt mit sehr verdünnten Lösungen, so steigt die Ausbeute bis zu 70 pCt. Die Säure bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse, durchsichtige Krystalle, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind. Schmp. 163° , bei 186° tritt Wasserabspaltung ein.

2. Camphoceensäure, $C_9H_{14}O_2$.

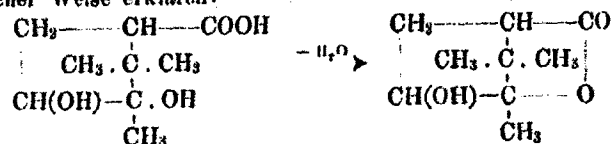
Bei der Destillation der Dihydroxysäure im Vacuum destillirt nach erfolgter Wasserabspaltung bei $184''$ (15 mm) die Ketonssäure über. Schmp. 173° . Sie bildet weisse, glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Die Oximsäure, $C_9H_{14}O_2:N.OH$, auf die übliche Weise dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln. Schmp. $150-156^\circ$ unter Zersetzung.

3. Oxycamphoceanlacton, $C_9H_{14}O_4$.

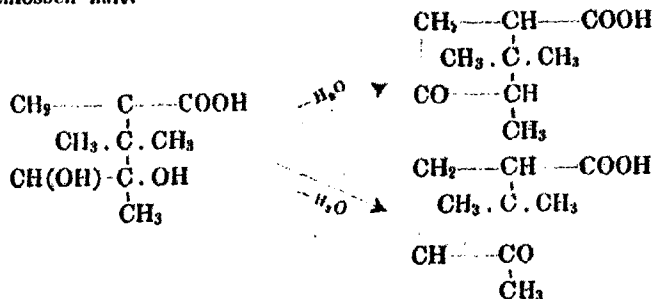
Bei der Destillation der Dihydroxysäure entsteht ausser der Ketonssäure ein in Natriumcarbonatlösung nicht lösliches Product. In reinem Zustande siedet dasselbe bei 165° ($13\frac{1}{2}$ mm) als ein gelbliches, bald zu Nadeln erstarrendes Oel. Schmp. 58° . Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Aether und besitzt einen charakteristischen Geruch. Kaliumpermanganat bewirkt sofortige Oxydation. Die trockne, ätherische Lösung entwickelt mit metallischem Natrium Wasserstoff. Durch Kochen mit Barytwasser geht das Oxylacton in das entsprechende Barymsalz über. Versucht man die Dihydroxysäure durch Ansäuern und Eindampfen der Lösung zu gewinnen, so bildet sich zum Theil Lacton zurück. Aus diesem Grunde wurde bei der Oxydation des camphoceensauren Natriums mittels Kaliumpermanganat neben der Dihydroxysäure eine kleine Menge Oxylacton erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1230, 3343; 23, 2307.

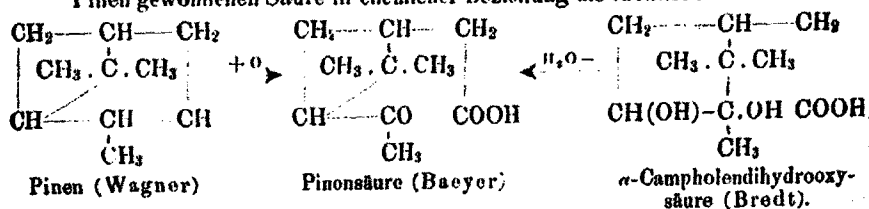
Die Bildung des Lactons aus der Dihydroxysäure lässt sich in einfacher Weise erklären:



Dagegen sind für die Ketonsäurebildung zwei Möglichkeiten verbunden, wenn man in dem einen Falle die Möglichkeit einer Umlagerung des Camphoceanringes¹⁾ in den Picearing²⁾ nicht für ausgeschlossen hält:



Für den Fall, dass die von Baeyer für die Pinonsäure auf Grund der Wagner'schen Pinenformel³⁾ angenommene Constitution⁴⁾ die richtige ist, muss man eine analoge Umlagerung bei der Bildung der Pinonsäure aus α -Campholendihydroxysäure⁵⁾ annehmen. Nach den Untersuchungen Tiemann's⁶⁾ hat sich diese Pinonsäure mit der aus Pinen gewonnenen Säure in chemischer Beziehung als identisch erwiesen.



4. Dimethyltricarbaldehydsäure, C₈H₁₂O₆.

Die Oxydation der ungesättigten Säure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure verlief ungünstig, indem die Flüssigkeit, auf 60° erwärmt, unter Entwicklung von schwefliger Säure in grosser Menge ein schmieriges Harz ausschied. Neben Kohlensäure, Aceton (als Jodoform nachgewiesen) und Essigsäure, wurde in geringer Menge eine bei 186° unter Zersetzung schmelzende Säure erhalten, die ihren

¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 162.

²⁾ Diese Berichte 29, 2775.

³⁾ Diese Berichte 27, 1636.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 23.

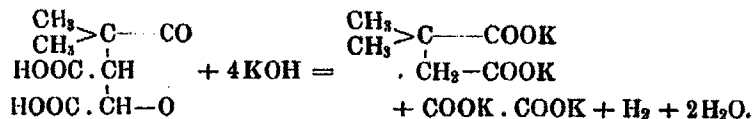
⁵⁾ Diese Berichte 26, 3055.

⁶⁾ Diese Berichte 20, 533.

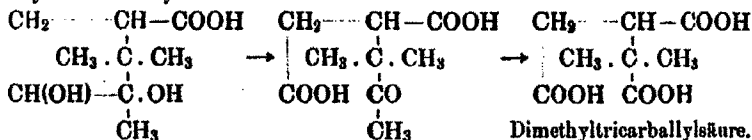
Eigenschaften [nach und auf Grund nahezu stimmender analytischer Daten Dimethylmalonsäure zu sein schien. Die Ausbeute betrug ca. 1 pCt. Da die Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure denselben Verlauf nahm, wurde die beständigere Camphocandihydroxysäure mit verdünnter Salpetersäure oxydirt.

1 Theil Säure wurde in einem Schwickerath'schen Rückflusskolben mit einem Gemisch von 36 Theilen rauchender Salpetersäure und 180 Theilen Wasser 4 Tage lang ununterbrochen auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Verjagen der überschüssigen Salpetersäure durch oftmaliges Eindampfen mit Wasser begann der bei Seite gestellte, gelblich gefärbte Syrup bald zu krystallisiren. Nach dem Anreiben mit Chloroform wurden die Krystalle mit heissem Chloroform mehrmals ausgewaschen und aus einer Mischung von Essigester und Chloroform unkrytallisirt. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Productes lag bei 157—158°. Die Titration stimmte scharf auf die dreibasische Säure $C_8H_{12}O_6$. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich, sehr schwer löslich in heissem Chloroform. Mit Kupferacetat scheidet sich in der Hitze ein hellblaues Kupfersalz ab, welches sich beim Erkalten wieder löst. Eine gleiche Reaction mit Baryhydrat wurde nicht erzielt. Das Silbersalz bildet ein weisses Pulver; des Baryumsalz krystallisirt mit 1 Molekül Wasser.

Diese Säure ist auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften identisch mit der schon von Tiemann und Semmler¹⁾ beschriebenen Dimethyltricarballylsäure, deren Constitution später von Baeyer²⁾ streng bewiesen wurde. Durch Schmelzen mit Kalihydrat lieferte die Lactonsäure der α -Oxydimethyltricarballylsäure leicht und ohne jede Spur von Verharzung *as*-Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure:



Die Bildung der Dimethyltricarballylsäure aus der Camphocandihydroxysäure geht in der Weise vor sich, dass zwischen den beiden hydroxylirten Kohlenstoffatomen Spaltung eintritt und intermediär eine Ketodicarbonsäure entsteht, deren Methylketongruppe zu Carboxyl weiter oxydirt wird:



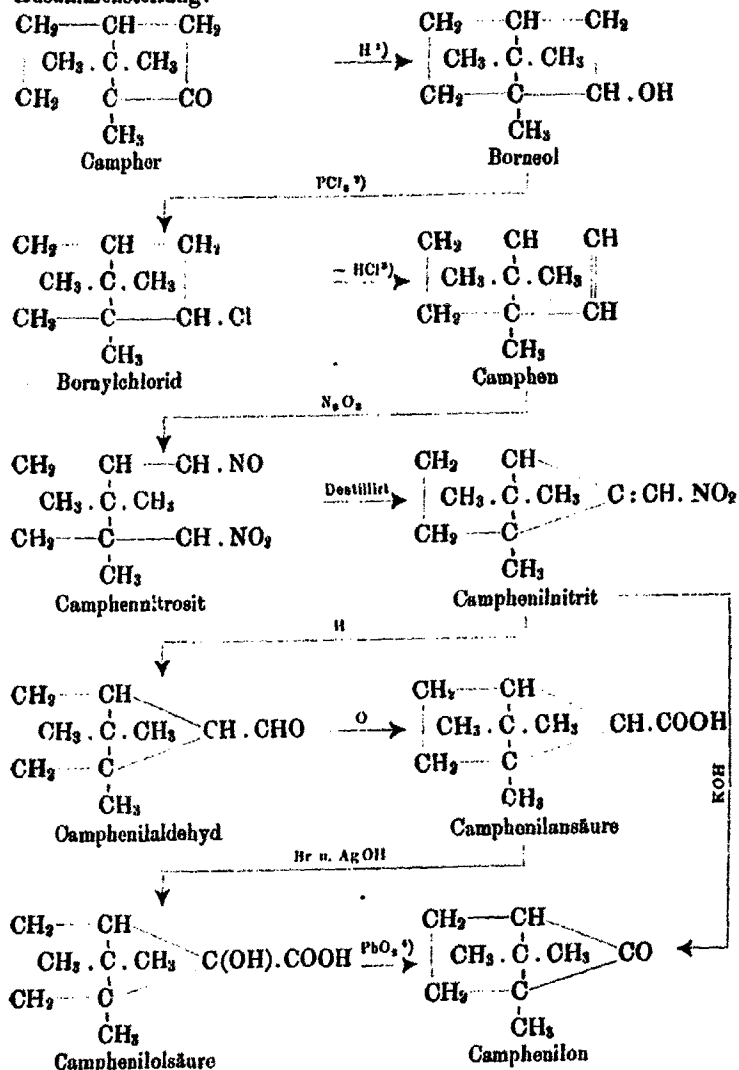
Camphocandihydroxysäure

Dimethyltricarballylsäure.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1844.

²⁾ Diese Berichte 29, 2795.

Sowohl der Uebergang des Camphers in das niedrigere Ring-homologe Camphenilol wie auch der Abbau dieses Ketons lässt sich an der Hand der Bredt'schen Campherformel in deutlicher, allen Umsetzungen und Eigenschaften der einzelnen Producte Rechnung tragender Weise bewerkstelligen; es erhellt dies aus nachstehender Zusammenstellung:

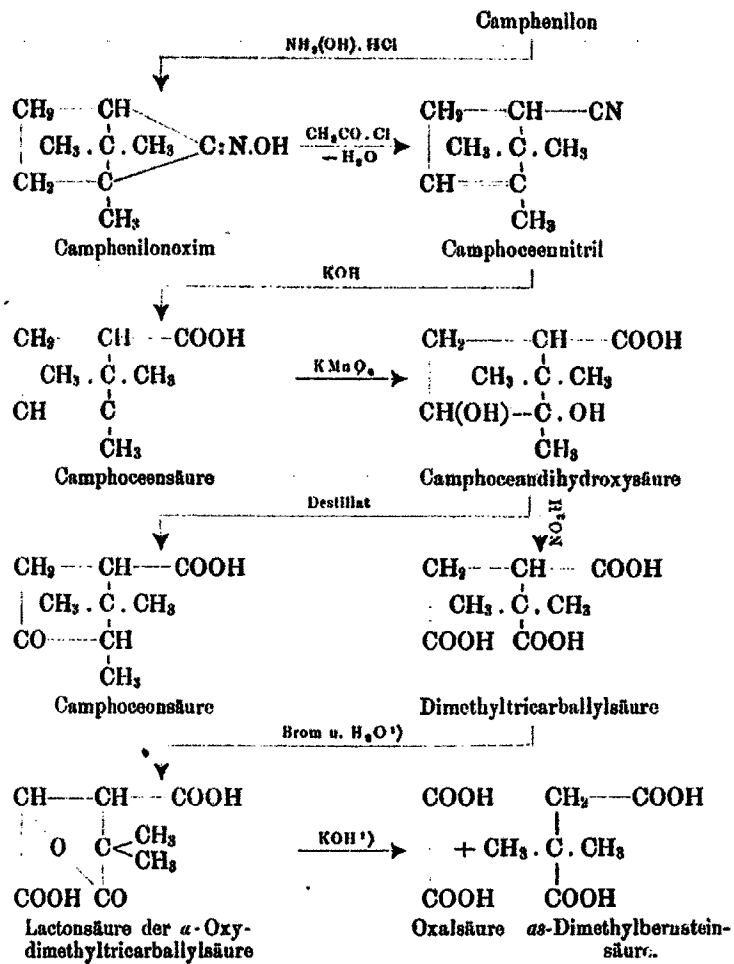


*) Wallach, Ann. d. Chem. 230, 225.

**) Wallach, Ann. d. Chem. 230, 231.

*) ibid.

*) Chem. Centralblatt 1897 (I), 1056.



Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Baeyer, diese Berichte 29, 2795.

282. Heinrich Walbaum: Zur Kenntniss des Neroliöles.

(Eingegangen am 19. Mai.)

In dem am 15. Mai dieses Jahres erschienenen Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrgang 32, S. 1213, findet sich unter obigem Titel eine Mittheilung von den HHrn. Ernst und Hugo Erdmann. Nach einer dieser Arbeit beigefügten Anmerkung auf Seite 1215 nehmen die HH. Verfasser die wissenschaftliche Priorität der Entdeckung von dem Vorkommen des Anthranilsäuremethyl-esters im Neroliöle für sich in Anspruch. Dem gegenüber bemerke ich, dass die erste wissenschaftliche Mittheilung dieser von mir im Jahre 1894 gemachten Entdeckung im Aprilbericht dieses Jahres der Firma Schimmel & Co. in Leipzig sich befindet. Ein Referat dieser Arbeit hat den HHrn. Erdmann in der Chemiker-Zeitung vom 15. April d. J. Seite 330 vorgelegen. Ferner ist Ende April in diesem Jahre eine ausführliche Abhandlung¹⁾ von mir über diesen Gegenstand veröffentlicht worden.

Von einer Priorität der HHrn. Erdmann kann also nicht die Rede sein.

Selbst wenn man ihre Patentanmeldung vom Mai 1898, welche doch auch nur eine »bessere wirtschaftliche Ausnutzung« ihrer Erfindung bezweckt, als eine »wissenschaftliche« Publication gelten lassen wollte, so hat die Berufung der HHrn. Erdmann auf ihre Anmeldung in diesem Falle keine Bedeutung, weil in derselben nur von der Darstellungsweise des Anthranilsäureesters und einiger Eigenschaften desselben, dagegen von seinem Vorkommen im Neroliöle mit keinem Worte gesprochen wird.

Ganz ähnlich verhält es sich mit der Entdeckung des Furfurols im Nelkenöle, welche Hr. E. Erdmann ebenfalls für sich in Anspruch zu nehmen scheint.

Die Anwesenheit desselben in diesem Oele ist zuerst im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. beobachtet, in den Berichten²⁾ derselben mitgetheilt und erst ein Jahr später von Hrn. E. Erdmann³⁾ nachentdeckt worden.

Leipzig, 18. Mai 1889.

Laboratorium der Firma Schimmel & Co.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 59, 350.

²⁾ Berichte October 1896, 57.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 56, 143, Nov. 1897.

233. A. Stavenhagen: Zur Kenntniss des Wolframs.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Beim Vergleich der Literatur über die Eigenschaften des Wolframs ergeben sich nicht unerheblich von einander abweichende, zum Theil sich widersprechende Angaben. Je nach der Art der Darstellung wird z. B. das Wolfram als ein stahlgraues, gelblichweisses oder zinnweisses Metall beschrieben, dessen spec. Gewicht zwischen 16.54 und 19.26 schwankt; der Schmelzpunkt wird höher als der des Mangans angegeben. Aehnliche Verhältnisse findet man auch bei zahlreichen Verbindungen des Wolframs.

Zur Aufklärung und um geeignetes Ausgangsmaterial für spätere Untersuchungen zu erhalten, schien mir zunächst die Herstellung des Wolframs in möglichst reinem, geschmolzenem Zustande, nicht in Pulverform, von Wichtigkeit. Angaben, nach denen Wolfram als geschmolzener Regulus zu erhalten war, konnte ich nicht auffinden. Bernoulli berichtet in seiner Arbeit über das Wolfram (Pogg. Ann. 111, 573), dass nach seinen Erfahrungen bei Schmelzversuchen mit Wolfram die bisherigen Angaben über etwaige Schmelzbarkeit des Metalls, wenn auch in kleinsten Körnern, auf Irrthümern beruht haben müssen und dass Wolfram bei den ihm zur Verfügung stehenden Temperaturen (Ofen einer Eisengiesserei, in dem der hessische Tiegel nach $\frac{1}{2}$ -stündlichem Glühen vollständig zerflossen war) als unschmelzbar zu bezeichnen sei. C. W. Siemens und Huntington (Chem. News 46, 164) konnten bei Anwendung eines Stromes von 250—300 Ampère das aus Tungstein gewonnene Wolfram nur oberflächlich an den Stellen, wo das Metall vom elektrischen Bogen getroffen wurde, zum Schmelzen bringen. Letzteres gelang erst leicht, nachdem dem Wolfram 1.8 pCt. Kohlenstoff zugefügt und hierdurch eine nicht unerhebliche Erniedrigung des Schmelzpunktes erreicht war.

Durch die erfolgreichen Versuche, die Goldschmidt (Z. f. Elektrochemie 4, 494) bei Verwendung von Aluminium als Reduktionsmittel von Metalloxyden erzielte, wurde ich veranlasst, nun auch in ähnlicher Weise bei der Herstellung von Wolfram vorzugehen. Goldschmidt macht in der oben citirten Arbeit zwar schon die Angabe, dass Wolfram aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff durch Reduction mit Aluminium hergestellt werden könnte; specielle Angaben über die Herstellung wurden nicht gemacht.

Als Ausgangsmaterial diente reine Wolframsäure. Um die Temperatur beim Reduktionsprocess möglichst hoch zu treiben und so ein Zusammenschmelzen des Wolframs zu erreichen, gelangte Aluminium in Pulverform zur Anwendung. Der Aluminiumgehalt des Pulvers war 99.75 pCt. Aluminium. Die Mischungsverhältnisse zwischen Wolfram-

säure und Aluminium folgten aus der Gleichung: $W_2O_7 + 2Al = 2W + Al_2O_3$; den Angaben von Goldschmidt entsprechend kam ein geringer Ueberschuss von Wolframsäure zur Anwendung. 300 g der Mischung wurden in einem Chamottetiegel durch aus Baryum-superoxyd und Aluminium hergestellte Zündkirschen mit einem kurzen, dünnen Stück Magnesiumband zur Entzündung gebracht. Die Reduction verlief mit explosionsartiger Heftigkeit, sodass ein grosser Theil des Reaktionsgemisches aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Ungeachtet der hohen Temperatur bei der Reaction erhielt ich keinen Metallregulus, sondern das Wolfram fand sich als poröse Sintermasse im gebildeten Korund zerstreut. Die Untersuchung der ziemlich spärlichen Wolframmengen ergab einen Aluminiumgehalt von 2.6 pCt. Da die erhaltene Wolfram-Aluminiumlegirung in Säuren, auch in Königswasser, fast ganz unlöslich war, so wurde sie in geschmolzenes, in einem Silbertiegel befindliches Kaliumhydroxyd, dessen Aluminiumgehalt ermittelt war, eingetragen. Die Lösung erfolgte leicht und unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Zunächst dürfte erwiesen sein, dass ein aluminiumfreies Wolfram auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Wolframsäure durch Reduction mit Aluminium direct nicht erhalten werden kann; gleiche Beobachtungen habe ich beim Molybdän und Uran gemacht.

Statt Aluminiumpulver kamen bei weiteren Versuchen Aluminiumfeilspäne in Anwendung. Die Reduction der Wolframsäure verlief zwar viel ruhiger, nach beendigter Reaction erschien der Tiegel fast zur Hälfte mit geschmolzenem Korund angefüllt; ein Wolframregulus wurde wiederum nicht erhalten, sondern nur die schon oben beschriebene Sintermasse. Ein der Entzündung vorangehendes Erwärmen des Gemisches, sowie möglichstes Zusammenhalten der Reactionswärme zeitigten keine anderen Resultate. Weitere Versuche, bei denen ich durch Anwendung eines Ueberschusses von Aluminium die Reductionstemperatur zu erhöhen versuchte, blieben ohne Erfolg. Bei der Untersuchung der erhaltenen, krystallinischen, metallglänzenden Sintermassen fand ich, dass die Anwendung eines Ueberschusses von Aluminium — die Gesamtmenge des Aluminiums war nicht in Reaction getreten, sondern fand sich in Form kleiner Kügelchen im Korund zerstreut vor — keine wesentliche Erhöhung des Aluminiumgehalts (3.31 pCt.) bewirkt hatte. Wie sich aus denspäteren Versuchen ergibt, scheint der Aluminiumgehalt von der Intensität der Reactionswärme abhängig zu sein, sodass mit steigender Temperatur der Aluminiumgehalt abnimmt und schliesslich ganz verschwindet. Wöhler und Michel (Ann. d. Chem. 115, 102) stellten eine Wolfram-Aluminium-Legirung durch Zusammenschmelzen von Wolframsäure, Kryolith, Kalium-Natrium-Chlorid und Aluminium bei Glühhitze von der Zusammensetzung Al_4W , also mit ca. 37 pCt. Aluminium vom spec.

Gewicht 5.58 her. Die von mir erhaltenen Wolfram-Aluminium-Legirungen, die im Verein mit andern Wolframlegirungen den Gegenstand späterer Untersuchungen bilden sollen, zeigten einen viel geringeren Aluminiumgehalt, wohl eine Folge der erheblich höheren Temperatur bei der Bildung, und ein spec. Gewicht niemals unter 10, sowie bedeutende Härte.

Um die Hitze bis zum Schmelzpunkt des Wolframs zu steigern, wurde die Reduktion der Wolframsäure im Chamottetiegel in beschriebener Weise eingeleitet und nach Beendigung sofort auf den geschmolzenen Korund Aluminium in Form kleiner, dünner Blättchen im Ueberschuss aufgegeben. Nun liess ich aus einem grossen Knallgasbrenner Anfangs ein Gemisch von Sauerstoff und Leuchtgas, später nur Sauerstoff auf den Inhalt des Tiegels einwirken. Das Aluminium verbrannte unter so energischer Licht- und Wärme-Entwicklung, dass der Tiegelinhalt bei blendender Weissgluth dünnflüssig erschien. Nach dem Erkalten der ziemlich erheblichen Korundmassen fand ich auf dem Boden des Tiegels einen vollständig durchgeschmolzenen Wolframregulus. Das erhaltene Wolfram zeigte in dieser Form krystallinische Structur, bedeutende Härte — Glas lässt sich ziemlich gut mit Wolfram schneiden — und eine ganz wenig dunklere Farbe als Zink auf frischer Bruchfläche. Versuche, das Wolfram in der Knallgasflamme direct zu schmelzen, waren, wie vorauszusehen, ohne jedes Resultat. Verbrennungserscheinungen unter Bildung einer blaugrünen Flamme (Riche, *Annales de chimie* [3] 50, 5) konnte ich nicht beobachten, ebenso wenig ein stahlblaues Anlaufen beim längeren Erhitzen an der Luft. Von Säuren und Königswasser wird Wolfram nicht merkbar angegriffen, in geschmolzenem Kaliumhydroxyd löst es sich langsam unter Wasserstoffentwicklung; das spec. Gewicht des geschmolzenen Wolframs wurde mittels des Pyknometers = 16.6 gefunden.

Bei zwei in kleinerem Maassstabe durchgeführten Versuchen war im Wolfram ein Aluminiumgehalt nicht nachweisbar, bei einem dritten Versuch mit 620 g Wolframsäure-Aluminiummischung zeigte der erhaltene Wolframregulus einen Aluminiumgehalt von 0.5 pCt. Bei dem letzten Versuch waren Schwierigkeiten entstanden, durch Einblasen von Sauerstoff eine ebenso vollständige Schmelzung des gebildeten Korunds zu erreichen, wie bei Versuchen mit geringeren Mengen.

Die von mir unternommenen Versuche, Wolfram im Moissauschen Ofen bei Verwendung eines Stromes von 100 Ampère bei 40 Volt zu schmelzen, bestätigten die Angaben von Siemens und Huntington durchaus. Trotz längerer Einwirkung des Stromes, wobei eine geringe Verbrennung zu Wolframsäure eintrat, zeigte sich eine nur

ganz oberflächliche Schmelzwirkung. Die spätere Untersuchung ergab, dass das Wolfram an der Oberfläche Kohlenstoff aufgenommen hatte; eigenthümlicher Weise konnte der 0.5 pCt. betragende Aluminiumgehalt nach der Behandlung im Moissan'schen Ofen nicht mehr nachgewiesen werden. Bei der Behandlung im elektrischen Ofen war es fast unmöglich, den Flammenbogen auch nur kurze Zeit auf das Wolfram gerichtet zu erhalten. Stets wählte der Strom den längeren Weg von der Elektrode nach den Wandungen des Tiegels unter Vermeidung des kürzeren Weges durch den Wolframregulus; vermuthlich hängt diese Erscheinung mit der schlechten Leitfähigkeit des Wolframs zusammen.

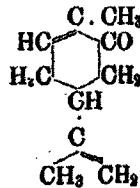
Die von A. Borchers vorgeschlagene Methode, mit Hilfe flüssiger Luft hohe Temperaturen zu erreichen, wird demnächst bei der Herstellung des Wolframs durch Anführen des Reaktionsgemisches von Wolframsäure-Aluminium mit flüssiger Luft zur Anwendung kommen und soll über die Erfolge dieser Versuche, sowie über die im Gange befindlichen Untersuchungen über das Molybdän und Uran später berichtet werden.

Anorganisches Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

284. August Klages: Umlagerungen in der Reihe des Carvons.

(Eingegangen am 19. Mai.)

Im Carvon



nimmt man allgemein die Existenz zweier Aethylenbindungen an, deren eine sich im Kern befindet, während die andere die Stellung 8.9 der Seitenkette inne hat.

Isomer mit dem Carvon ist das Carvacrol, das aus diesem leicht erhalten werden kann. Trotzdem erscheint die Umlagerung, wenn man die Formel des Carvons in Betracht zieht, als ein recht complicirter Vorgang, denn sie hat die Wanderung der doppelten Bindung der Seitenkette in den Kern zur Voraussetzung.

Die Umlagerung von Carvon in Carvacrol erfolgt leicht beim Behandeln von Carvon mit Phosphorsäure oder nach Reyhler¹⁾ durch Behandeln des Hydrochlorcarvons mit Eisessig und etwas Chlorzink.

Ich hatte mir nun die Aufgabe gestellt, zu prüfen, in welcher Weise diese Wanderung in den Kern erfolgt, ob dies etwa über die 4.8-Bindung geschieht, und ob es nicht möglich sei, Zwischenproducte aufzufinden, welche die 4.8-Bindung enthielten.

Diese Bindung ist nach Bayer charakterisirt durch die Addition von salpetriger Säure, die mit derartigen Verbindungen blau gefärbte Nitrosate²⁾ bildet. Weiterhin hat Wallach gezeigt, dass sie — in Pulegon z. B. — durch Kochen mit Ameisensäure unter Bildung von Aceton aufgespalten werden kann.

Kocht man Carvon mit Ameisensäure unter Rückfluss, so bildet sich ohne Weiteres durch Umlagerung desselben Carvacrol. Ein Zwischenproduct, oder Aceton, auf das gefahndet wurde, konnte bei der Reaction nicht nachgewiesen werden.

Umlagerung von Carvon in Carvacrol.

50 g Carvon wurden mit dem gleichen Gewichte Ameisensäure, $D = 1.2$, 8 Stunden unter Rückfluss gekocht und darauf die Ameisensäure abdestillirt. Das rückständige Oel wurde in einen Fractionirkolben gebracht und destillirt. Es siedete von 236—240° und bestand aus fast reinem Carvacrol, dem eine ganz kleine Menge eines in Alkali unlöslichen Oeles anhaftete. Dieses indifferente Oel erwies sich als eine Verunreinigung, die in dem angewandten Carvon vorhanden war.

Das erhaltene Carvacrol war in concentrirtem Alkali klar löslich; dagegen trat auf Zusatz von viel Wasser eine schwache Trübung ein. Die verdünnte alkalische Lösung wurde daher durch ein genässtes Filter geklärt und nach dem Ausäuern das Carvacrol mit Wasserdampf abdestillirt. Auf diese Weise wurde ganz reines Carvacrol erhalten, das einen Siedepunkt von 239—240° bei 760 mm zeigte und das spec. Gewicht 0.981 bei 15°, 0.978 bei 18° besass. Die Ausbeute ist bei der Verwendung von reinem Carvon eine quantitative.

Das erhaltene Carvacrol war in Alkali in jedem Verhältniss klar löslich, zeigte die charakteristische Grünfärbung mit Eisenchlorid und lieferte mit Leichtigkeit das Triphosphat vom Schmp. 70—71°.

Ich möchte nicht verfehlen, hier auf die interessante Thatsache hinzuweisen, dass sowohl Carvacrol als auch das isomere Thymol aus stark alkalischer Lösung durch Wasserdampf abdestillirt werden können, eine Eigenschaft, die andere Phenole nicht

¹⁾ D. R.-P. 64, 426. Diese Berichte 25, R. 208.

²⁾ Diese Berichte 27, 446.

zeigen. Es war daher auch nicht möglich, die trübe alkalische Lösung des Carvacrols durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen.

Ebenso konnte die Lösung nicht durch Ausäthern gereinigt werden, da das Carvacrol nach Jahns¹⁾ auch einer alkalischen Lösung durch Ausäthern völlig entzogen werden kann.

Besonders charakteristisch ist für das Carvacrol die Bildung von Nitrosocarvacrol.

1 Theil Carvacrol wurde in der 4-fachen Menge bei 0° gesättigter, alkoholischer Salzsäure gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und alsdann eine concentrirte Lösung von Natriumnitrit tropfenweise hinzugefügt. Nach einigen Minuten erstarrte die ganze Masse zu einem dicken Brei der Nitrosoverbindung. Das Product wurde mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle wurden mit Ligroin, in welchem sie schwer löslich sind, gewaschen. Sie bilden gelbliche Nadeln vom Schmp. 153°.

Die Bildung von Nitrosocarvacrol erfolgt auf die Weise leicht und sicher.

Wallach²⁾ hat dasselbe auf complicirterem Wege, mittels Amylnitrit und Natriumalkoholat, aus Carvacrol erhalten.

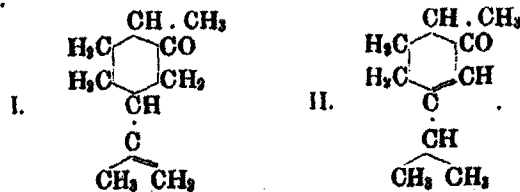
Nitrosothymol.

In derselben Weise lässt sich Thymol nitrosiren.

10 g Thymol wurden in 30 g bei 0° gesättigter, alkoholischer Salzsäure gelöst und eine concentrirte Lösung von 5 g Natriumnitrit in Wasser unter Eiskühlung hinzugesetzt. Es scheidet sich alsbald ein dicker Brei von Nitrosothymol aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser vollkommen rein ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 161—162°. Die Ausbeute ist eine ganz vorzügliche.

Aehnlich wie beim Carvon liegen die Verhältnisse beim Dihydrocarvon (I).

Auch in diesem Keton befindet sich die doppelte Bindung in der Seitenkette.



Behandelt man das Keton mit Schwefelsäure und giesst die Lösung auf Eis, so lagert es sich in das isomere Carvenon (II) um, ein

¹⁾ Diese Berichte 15, 816.

²⁾ Diese Berichte 25, 1663.

Keton, das nach den Untersuchungen von Tiemann und Semmler¹⁾ die doppelte Bindung nunmehr im Kern enthält.

Die gleiche Umlagerung erfolgt glatt beim Kochen mit Ameisensäure. Eine Abspaltung von Aceton oder ein Zwischenproduct trat bei dieser Reaction ebenfalls nicht auf.

Umlagerung von Dihydrocarvon in Carvenon.

Gleiche Theile Dihydrocarvon und wasserfreier Ameisensäure wurden 3–4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde die Ameisensäure abdestillirt, das rückständige Oel mit Soda gewaschen und destillirt. Es zeigte einen Sdp. von 232°.

Das spec. Gewicht betrug 0.923 bei 18°. Mit Bisulfit verband sich das Keton nicht. Mit Semicarbazid gab es die beiden für Carvenon charakteristischen Semicarbazone, ein schwer lösliches vom Schmp. 202° und ein leicht lösliches vom Schmp. 154°. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol entstand Tetrahydrocarveol, dessen Phenylurethan den richtigen Schmp. 76° zeigte.

Das Dihydrocarvon war also quantitativ in Carvenon übergegangen. Aus 50 g Dihydrocarvon wurden 42 g reines Carvenon erhalten.

Durch diese leichte und bequeme Art der Umwandlung von Dihydrocarvon in Carvenon wird die Darstellung des Carvomenthons wesentlich vereinfacht. Man wird es jetzt mit Vortheil auf diesem Wege bereiten.

Tiemann und Semmler²⁾ gewannen das Carvenon nach der von Baeyer gegebenen Methode durch Behandeln von Dihydrocarvon mit Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Eiswasser.

Sie stellten durch Aufspaltung des Ringes fest, dass im Carvenon eine Kernbindung vorhanden, und dass ihm die oben gegebene Constitutionsformel zukommt.

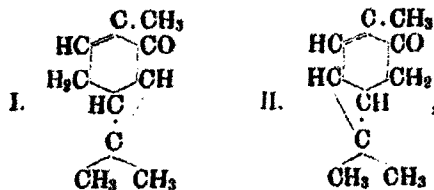
Nach ihren Untersuchungen vollzieht sich die Umlagerung in der Weise, dass durch successive Anlagerung und Abspaltung von Wasser aus dem Dihydrocarvon Caron entsteht, dessen Trimethylenring unter Herstellung einer Kernbindung gesprengt wird.

Was Tiemann und Semmler für die Umlagerung mit Schwefelsäure ermittelt haben, gilt auch vice versa für diejenige durch Ameisensäure. Man kann hier nach Belieben die Existenz unbeständiger Ameisensäureester annehmen oder einfacher auch in diesem Falle Anlagerung und Abspaltung von Wasser.

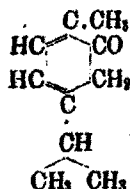
¹⁾ Diese Berichte 31, 2889.

²⁾ Diese Berichte 31, 2889.

In ganz analoger Weise würde der Uebergang von Carvon in Carvacrol sich vollziehen. Als Zwischenproduct wäre in diesem Falle Eucarvon (I) oder ein damit isomeres Keton (II) anzunehmen:

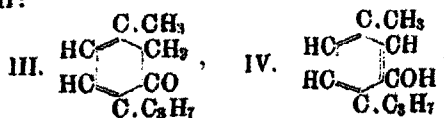


dessen Trimethylenring unter Herstellung einer zweiten Kernbindung aufgespalten würde:



Die dritte Bindung würde dann durch Umlagerung der Keto- in die Oxy-Gruppe zu Stande kommen.

Gestützt wird diese Annahme durch die Thatsache, dass Eucarvon schon beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck¹⁾, oder schneller beim Kochen mit Ameisensäure in Carvacrol übergeht, und weiterhin sprechen eine Anzahl Beobachtungen dafür, dass Dihydroketobenzole sich besonders leicht unter Herstellung der dritten doppelten Bindung in Phenole umlagern. So erhielt Beckmann²⁾ aus Dibrommenthon durch Bromwasserstoffabspaltung nicht die Dihydroverbindung III:



sondern das damit isomere Thymol (IV), und Knoevenagel zeigte, dass eine Anzahl synthetisch dargestellter Tetrahydroketobenzole³⁾ beim Behandeln mit Brom direct Phenole liefert.

Mit derselben Leichtigkeit, mit der Carvon in Carvacrol übergeht, kann es auch in 2-Chlorcymol,



übergeführt werden. Andererseits konnte 2-Chlorcymol leicht aus

¹⁾ Diese Berichte 27, 812.

²⁾ Diese Berichte 29, 420.

³⁾ Diese Berichte 26, 1085 und 1951.

dem Encarvon und Carou, ebenso aus dem Carvenon und Dihydrocarvon erhalten werden.

Die hier gemachten Erfahrungen sprechen auch dafür, dass die Wanderung der doppelten Bindung in den Kern durch Aufspaltung eines intermediär gebildeten Trimethylenringes erfolgt. Ueber diese Versuche werde ich im Anschluss an diese Mittheilung berichten.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

235. E. Vongerichten: Ueber die stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins.

[V. Mittheilung ¹⁾.]

(Eingegangen am 20. Mai.)

Die Bildung eines phenanthrenchinonartigen Körpers bei der Oxydation des Diacetylmorphols hat schon vor vielen Jahren O. Fischer²⁾ constatirt. Gelegentlich der Oxydation des Monomethylmorphols wurde auch das Oxydationsproduct des Diacetylmorphols eingehender untersucht. Das Diacetylmorpholchinon entsteht in durchaus analoger Weise wie das Acetylmethylmorpholchinon aus Acetylmethylmorphol³⁾. Die Ausbeute ist aber bedeutend besser, als bei der Darstellung des letzteren, denn man erhält mindestens 50 pCt. des Ausgangsmaterials an reinem Product. Gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 196°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich wie das Acetylmethylmorpholchinon mit eigenthümlicher braunrother Farbe.

0.126 g Sbst.: 0.81 g CO₂, 0.044 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₆. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 67.07, » 3.87.

Mit *o*-Toluyldiamin bildet das Chinon ein aus Eisessig in gelblichen Nadeln krystallisirendes Azin, das sich in concentrirter Schwefelsäure intensiv blau löst; die Färbung geht beim Verdünnen mit Wasser in Roth über. Das Azin schmilzt bei 215–218°. Durch methylalkoholisches Natron wird es leicht, in der Kälte schon, verseift. Es löst sich mit braunrother Farbe. Zusatz von Schwefelsäure giebt Abscheidung des freien Oxyazins in rothen Flocken.

Uebergießt man Diacetylmorpholchinon mit methylalkoholischem Natron, so löst es sich zunächst mit kirschrother Farbe, die rasch in ein tiefes Blau übergeht. Die Abspaltung findet also nicht bei beiden Acetylgruppen gleichzeitig statt, die den Ketongruppen ferner stehende

¹⁾ Die früheren Mittheilungen s. diese Berichte 30, 2439; 31, 51, 2924 und 3198.

²⁾ O. Fischer und E. Vongerichten, diese Berichte 10, 793.

³⁾ Diese Berichte 31, 58.

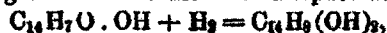
löst sich zuerst ab. Zusatz verdünnter Mineralsäure fällt das freie Dioxyphenanthrenchinon in rothen Flocken aus. Während nun das Monomethyldioxyphenanthrenchinon aus Monomethylmorphol nicht auf Beizen zieht, obwohl es sich in Alkali ebenfalls mit blauer Farbe löst, ist das Dioxyphenanthrenchinon aus Morphol ein vorzüglicher Beizenfarbstoff, der auf mit Thonerde gebeizten Stoff mit tief violetter, auf Chrombeize mit rein blauer Farbe aufzieht. Dieses Dioxyphenanthrenchinon verhält sich also ganz wie das analoge Alizarin, dessen Monomethyläther ebenfalls Beizen nicht anfärbt, so wenig wie alle anderen Oxyderivate des Anthrachinons, die nicht zwei Hydroxylgruppen in nächster Nähe des Chromophors, und zwar in Orthostellung, besitzen.

Die Oxydation des Morpholchinons mittels Permanganat gab eine Säure, die beim Erhitzen ein in langen Nadeln erstarrendes, etwas gefärbtes Anhydrid lieferte. Dasselbe ist wohl ohne Zweifel Phtalsäureanhydrid, obwohl der Schmelzpunkt gegen 125° etwas niedriger lag, als der des reinen Körpers. Erhitzen des Calciumsalzes gab deutlichen Benzolgeruch. Zur weiteren Reinigung genügte die sehr geringe Menge der Säure nicht. Oxydation des oben erwähnten Dioxytoluphenanthrazins mit Permanganat (2 Mol. auf 1 Mol. Azin) in der Kälte gab eine gelbe Säure, die anscheinend unzersetzt in gelben Nadeln sublimirt und in concentrirter Schwefelsäure sich intensiv kirschroth löst. Erhitzen ihres in Wasser schwer löslichen Calciumsalzes gab eine in Alkali unlösliche Base, deren Eigenschaften auf α - β -Tolunaphtazin hinweisen.

Constitution des Morphols und Morphenols.

Auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmaterials¹⁾ ist es möglich, für beide Körper rationelle Formeln zu geben.

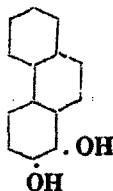
Morphenol, $C_{14}H_7O \cdot OH$, und Morphol, $C_{14}H_9(OH)_2$, lassen sich vom Phenanthren ableiten; denn Morphenol geht beim Erhitzen mit Zinkstaub glatt in diesen Kohlenwasserstoff über, während Morphol einerseits aus Morphenol durch Addition von Wasserstoff erhalten wird, andererseits sich bei der Oxydation genau verhält wie Phenanthren, d. h. es liefert unter Ersatz zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ein Orthodiketon, ohne Aenderung der Kohlenstoffzahl des Ausgangskörpers. Da weiter Morphenol, wie erwähnt, durch Einwirkung reducirender Mittel in Morphol übergeht:



so wird mit der Aufklärung der Stellung der beiden Hydroxyle im Morphol auch im Wesentlichen die Constitution des Morphenols bestimmt sein.

¹⁾ Diese Berichte 15, 1487 und 2179; 19, 794; 27, 1147; 29, 67; 30, 2489; 31, 51, 2926 und 3198.

Beim Uebergang von Morphol in Morpholchinon bleiben die beiden Hydroxylgruppen unberührt, keine derselben steht also an einem der mittelständigen Kohlenstoffatome des Phenanthrenkerns. Sie könnten nun entweder auf die beiden anderen Ringe vertheilt sein oder beide zusammen an einem Ringe haften. Die letztere Annahme hat sich als die richtige erwiesen durch die Oxydation des Methylmorpholchinons, auch des Morpholchinons, zu Phtalsäure. Damit in Uebereinstimmung steht auch die Bildung von Protocatechusäure beim Schmelzen von Morphin mit Aetzkali. Es mag dabei das Brückensauerstoffatom des Morphins Veranlassung zum Entstehen des zweiten Phenolhydroxyls bieten. Dieselbe Thatsache schliesst aber auch unter den nunmehr noch möglichen, sechs isomeren Dioxypheanthrenformeln für Morphol drei mit nicht orthoständigen Hydroxylgruppen aus. Ein schwerer wiegender Beweis aber für die Orthostellung der beiden Morpholhydroxyle und damit natürlich auch deren Stellung an einem Ringe liegt in dem Umstand, dass Morpholchinon ein polygenetischer Farbstoff ist und mit intensiver Farbe auf die gebeizte Faser aufzieht im Gegensatz zu seinem Monomethyläther, der nicht auf Beizen zieht. Von einem Beizenfarbstoff aber wird im Allgemeinen Orthostellung zweier auxochromer Gruppen vorausgesetzt¹⁾. Indessen mag hier nur die Analogie zwischen Oxyphenanthrenchinonen und Oxyanthrachinonen, der Aehnlichkeit der Chromophore halber, CO und CO.CO, herangezogen werden. Bekanntlich haben zuerst C. Liebermann und v. Kostanecki²⁾ auf das Vorhandensein der sogenannten »Alizarinstellung«, als Bedingung der Eigenschaft der Oxyanthrachinone, auf Beizen zu ziehen, aufmerksam gemacht. Nun verhalten sich bezüglich ihrer Färbeseigenschaften Morpholchinon und sein Methyläther durchaus analog dem Alizarin und dessen Methyläther. Da nun weiter C. Liebermann³⁾ die Beobachtung gemacht hat, dass bei den Oxyanthrachinonen nicht allein die Orthostellung der Hydroxyle, sondern auch die grösste Nähe der auxochromen Gruppen am Chromophor Bedingung beizenfärbender Eigenschaften ist, so kommt dem Morphol nach diesen und aus weiter unten gegebenen Erörterungen folgende Formel zu:

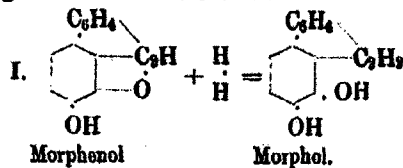


¹⁾ Kostanecki 20, 3146; 22, 1347 v. a. a. O.

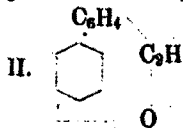
²⁾ Ann. d. Chem 240, 245.

³⁾ Diese Berichte 21, 2502; 26, 1575; Schoeller 21, 2504.

Ein weiterer Grund zur Annahme dieser Morpholformel liegt in den Beziehungen des Morphols zu Morphenol. Ist die oben gegebene Morpholformel richtig, so lässt sich der Uebergang von Morphenol in Morphol in folgender Weise ausdrücken:



In der That erscheint Formel I für Morphenol als die einzig annehmbare. Einer diphenyloxyartigen Formel widerspricht die Leichtigkeit, mit welcher Morphenol zu Phenanthren reducirt wird, und ferner die Schwierigkeit, bei der Oxydation des Morphenols zu Chinonen zu gelangen, welche dem Phenanthrenchinon entsprechen: Es bleibt daher nur die Erwägung zwischen zwei Formeln übrig, in denen der Kernsauerstoff des Morphenols mit der einen Valenz an einem der beiden mittelständigen C-Atome sitzt, mit der andern aber entweder wie in Formel I angegeben oder an einem Kohlenstoffatom haftet, das den mittelständigen C-Atomen in *p*-Stellung gegenübersteht:



Nach Formel II stände das Morphenol in gewisser Beziehung zu den aromatischen Oxyden, die Zincke¹⁾ und K. Auwers²⁾ kennen gelehrt haben. Aber das Morphenol hat nichts gemein mit der grossen Reactionsfähigkeit dieser Körper. Es wird nur schwer zu Morphol reducirt und scheint gegen Essigsäureanhydrid ganz unempfindlich zu sein. Ein neuerdings angestellter Versuch zur Spaltung des O-Ringes im Brommorpholmethylether durch 7-stündiges Erhitzen desselben mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid auf 175° gab das Ausgangsmaterial unverändert zurück. — So gelangt man ziemlich unabhängig von den beim Morphol gemachten Beobachtungen zu einer Formel für Morphenol, welche mit der oben als I bezeichneten identisch ist und in Uebereinstimmung steht mit der oben entwickelten Morpholformel. An welchem der beiden mittelständigen C-Atome das Kernsauerstoffatom des Morphenols mit einer Valenz haftet, muss vorerst unentschieden bleiben.

Strassburg i/E., Privatlaboratorium.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 157.

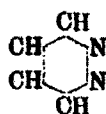
²⁾ Ann. d. Chem. 301, 203; 208, 76. Diese Berichte 32, 17.

236. S. Gabriel und James Colman: Ueber das Pyrimidin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Mai; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

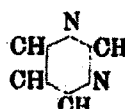
Vom Benzol leiten sich bekanntlich drei Diazine ab, nämlich



Pyridazin



Pyrazin

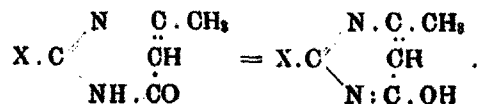


Pyrimidin.

Nur die beiden erstgenannten sind bisher dargestellt worden; sie unterscheiden sich sehr erheblich in ihren Eigenschaften, denn während das Pyridazin bei -8° schmilzt und bei $208^{01)}$ resp. $206-206,2^{02)}$ siedet, schmilzt das Pyrazin bei $47^{03)}$ resp. $52-52,5^{04)}$ und kocht bereits bei 115° [730 mm]⁵⁾ resp. 118° [768.4 mm]⁵⁾ resp. $115,5-116^\circ$ [747 mm]⁴⁾, also etwa 90° niedriger, als das Orthodiazin.

Es schien daher von Interesse, die Herstellung des Pyrimidins zu versuchen und zu prüfen, ob es in seinen Eigenschaften dem Orthodiazin oder dem Paradiazin näher steht.

Als Ausgangsmaterial wählten wir zunächst ein Pyrimidon (=Oxypyrimidin) von der Formel:



Körper dieser Constitution entstehen bekanntlich mit Leichtigkeit nach der von A. Pinner aufgefundenen Reaction aus Amidinen, $\text{X} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$, und Acetessigestern unter Austritt von Wasser und Alkohol. In einem solchen Oxypyrimidin sollte die Hydroxylgruppe durch Chlor und dann durch Wasserstoff ersetzt, darauf die Radicale X und Methyl zu Carboxyl oxydirt und die so entstandene Dicarbonsäure durch Erhitzen in Kohlensäure und Pyrimidin gespalten werden.

Da uns bei früheren Versuchen⁶⁾ der Ersatz des Phenylrestes C_6H_5 , $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ gegen Wasserstoff ziemlich befriedigend gelungen war,

1) E. Täuber, diese Berichte 28, 451.

2) S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 32, 408.

3) G. Stoehr, Journ. f. prakt. Chem. 51, 449.

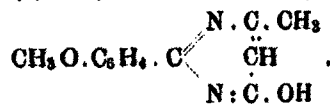
4) S. Gabriel, diese Berichte 27, 2019.

5) L. Wolff, diese Berichte 26, 723.

6) Diese Berichte 32, 406.

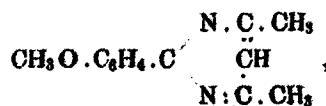
wählten wir auch im vorliegenden Falle den Rest eines Phenoläthers nämlich $\text{OH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, als Radical X, d. h. wir bereiteten uns

Methoxyphenyl-methyl-oxy-pyrimidin,



Der Austausch des Hydroxyls gegen Chlor vollzieht sich, wenn man Phosphoroxchlorid anwendet, mit der grössten Leichtigkeit¹⁾. Allein bei dem Versuche, die entstandene Chlorverbindung durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu reduciren, stiessen wir auf dieselben Schwierigkeiten, denen A. Pinner begegnet ist, als er Phenylmethylchlorpyrimidin mit Zinn oder Zink und Salzsäure behandelte: es trat nämlich nicht Wasserstoff, sondern Hydroxyl für das Halogen ein.

Nach diesem Misserfolg benutzten wir als Ausgangsmaterial eine von vornherein sauerstofffreie Base und zwar ein dreifach substituirtes Pyrimidin,



Methoxyphenyl-dimethyl-pyrimidin,

welches wir uns aus Anisamidin und Acetylaceton bereitet hatten. Diese Base wurde durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure zu Oxyphenyldimethylpyrimidin verseift und alsdann mit einer Menge Chamäleon oxydirt, welche darauf bemessen war, alle 3 Seitenketten des Pyrimidinringes zu Carboxylen zu oxydiren; es ergab sich aber, dass nicht die erwartete Tricarbonsäure entstanden, sondern dass ein Theil der Base offenbar völlig zerstört, ein anderer kleiner Theil unter Oxydation des Oxyphenylrestes in Dimethylpyrimidinmonocarbon-säure, $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{CO}_2\text{H}$, übergegangen war. Letztere zerfiel beim Erhitzen in Kohlensäure und Dimethylpyrimidin.

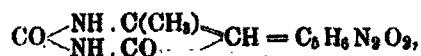
Die weitere Oxydation der Dimethylbase würde voraussichtlich zur entsprechenden Dicarbonsäure geführt und letztere würde wohl beim Erhitzen das gewünschte Pyrimidin geliefert haben; allein die Ausbeute an Dimethylpyrimidincarbon-säure war so gering, dass wir diesen Weg verliessen.

Wir wandten uns daher einem anderen, allerdings wieder sauerstoffhaltigen Ausgangsmaterial zu, welches aber nur eine Seitenkette,

¹⁾ Auch andere Oxy-pyrimidine (z. B. Phenylmethyloxy-pyrimidin) werden durch Phosphoroxchlorid viel bequemer, als durch Pentachlorid in die entsprechenden chlorirten Basen (z. B. Phenylmethylchlorpyrimidin) übergeführt. Letzteres geht, wie später gezeigt werden soll, durch Zinkstaub und Wasser in eine chlorfreie, flüchtige Base über.

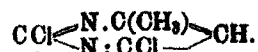
nämlich Methyl, am Pyrimidinring aufwies; wenn es gelang, den Sauerstoff zu entfernen, so bedurfte es also nur einer Oxydation, die Seitenkette in Carboxyl zu verwandeln, und die entstandene Monocarbonsäure konnte beim Erhitzen Pyrimidin liefern.

Einen Körper, der diesen Anforderungen entsprach, fanden wir in R. Behrend's Methyluracil,



welches bekanntlich aus Harnstoff und Acetessigester bequem bereitet werden kann.

Während nun das Methyluracil durch ein Gemenge von Phosphor- und -oxychlorid bei 125° nach Behrend in die Trichlorverbindung $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2$ übergeht, verwandelt es sich, wie wir fanden, wenn es mit Phosphoroxychlorid allein gekocht wird, unter Austausch von O_2H_2 gegen Cl_2 glatt in Methylchlorpyrimidin,



Die Reducirung desselben bot anfangs Schwierigkeiten: es wird nämlich durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu Methoxyypyrimidin, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{N}_2$, und durch Schütteln mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu Methyljodpyrimidin, $\text{C}_5\text{H}_2\text{J}(\text{CH}_3)\text{N}_2$, also in beiden Fällen nur partiell reducirt. Dagegen glückte der Austausch beider Halogenatome gegen Wasserstoff durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub: es bildete sich in guter Ausbeute Methylpyrimidin. Oxydirt, ergab diese Base reichlich die erwartete Monocarbonsäure, welche sich durch Wärme zerlegen liess in Kohlensäure und Pyrimidin.

Letztere Base siedet bei 123.5—124°, also nur wenige Grade höher, als das isomere Pyrazin; auch die in vorliegender Arbeit beschriebenen Basen Mono- und Di-methylpyrimidin kochen nur wenig höher, als die entsprechenden Pyrazinderivate.

Die experimentellen Einzelheiten sind im Folgenden beschrieben.

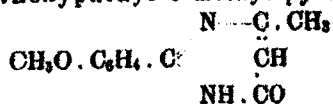
I. Versuche mit Anisamidin und Acetessigester.

9.5 g salzsaures Anisamidin werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 7 g Acetessigester und 20 ccm 10-procentiger Natronlauge versetzt und 48 Stunden lang stehen gelassen, wobei die klare Lösung zu einem Krystallbrei geseht.

Die abgesogene Masse krystallisirt aus siedendem, verdünntem Alkohol in büschelförmig angeordneten, feinen Nadeln vom Schmp.

202–203°, die sich leicht in absolutem Alkohol, schwer in heissem Wasser lösen (6.5 g). Sie sind das erwartete

2-Methoxyphenyl-4-methyl-pyrimidon,

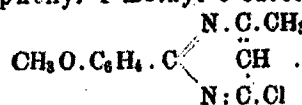


0.2164 g Sbst.: 0.5276 g CO₂, 0.1125 g H₂O.

C₁₂H₁₂N₂O₂. Ber. C 66.67, H 5.56.
Gef. » 66.49, » 5.78.

Erwärmt man 2 g dieser Base mit 4 cem Phosphoroxychlorid 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, so entsteht eine klare Lösung; auf Eis gegossen, giebt sie ein weissliches, krystallinisches Gerinnsel, welches nach dem Abwaschen in 20 cem heissem Alkohol gelöst wird; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei seidenglänzender Nadeln. Dieselben sintern von 84° an, schmelzen bei 89–90° und sind

2-Methoxyphenyl-4-methyl-6-chlor-pyrimidin,

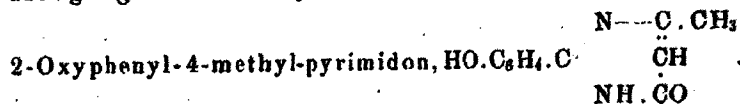


0.2059 g Sbst.: 0.1194 g AgCl.

0.1766 g Sbst.: 0.3947 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₁₂H₁₁N₂OCl. Ber. Cl 14.35, C 61.40, H 4.69.
Gef. » 15.14, » 60.96, » 5.04.

In der Absicht, die Chlorbase zu reduciren, wurde sie (1 g) mit 0.5 g rothem Phosphor und 5 cem Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 2 Stunden lang gekocht. Dabei löste sich die Base zunächst auf, dann aber schieden sich schon während des Kochens farblose, glänzende Blättchen aus, deren Menge beim Erkalten der Lösung noch erheblich zunahm. Sie wurden auf einem Conus, dann auf Thon abgeseigt, in heissem Wasser gelöst, die Lösung vom rothen Phosphor heiss abfiltrirt und mit Ammoniak versetzt, wonach sehr bald ein schneeweisses, sandiges Pulver ausfiel. Es bestand aus kleinen kurzen Prismen, die bei 265° noch nicht schmolzen. Den Analysen zu Folge lag aber nicht ein Pyrimidin, sondern ein Pyrimidon vor, nämlich



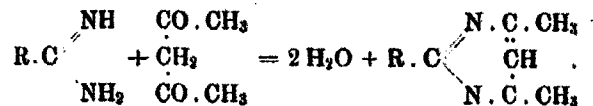
0.2225 g Sbst.: 0.5315 g CO₂, 0.102 g H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O₂. Ber. C 65.35, H 4.95.
Gef. » 65.15, » 5.04.

Die Base löst sich in sehr verdünnter Salzsäure, wird durch stärkere in einen Brei des Chlorhydrats verwandelt und wird von fixen Alkalien leicht aufgenommen.

II. Versuche mit Anisamidin und Acetylaceton.

A. Pinner¹⁾ hat gezeigt, dass sich trisubstituirte Pyrimidine bilden, wenn man salzsaure Amidine und Acetylaceton in wenig Wasser mit Pottaschelösung versetzt und stehen lässt, wobei sich folgende Reaction vollzieht:



Wir brachten daher eine Lösung von 1.86 salzsaurem Anisamidin in 10 ccm Wasser mit 1 g Acetylaceton und einer Lösung von 2.76 g Pottasche in 5 ccm Wasser zusammen; das Gemisch begann nach wenigen Minuten radialfaserige Krystallkugeln abzuschneiden und war bald zu einem farblosen Brei (A) erstarrt. Die Krystalle lösten sich auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser wieder auf und bestanden daher nicht aus dem gewünschten Pyrimidin, welches wasserunlöslich ist (s. weiter unten), stellten vielmehr ein Additionsproduct der beiden Componenten dar. Derselbe Körper entstand, als wir in einer ätherischen Lösung freies Amidin auf Acetylaceton wirken liessen, wobei wir wie folgt verfahren.

In 250 ccm Aether, die sich in einem Schütteltrichter befanden, wurden gleichzeitig 40 ccm 33-procentiger Kalilauge und eine Lösung von 6 g Anisamidinchlorhydrat in 30 ccm lauwarmem Wasser eingegossen und das Ganze sofort tüchtig durchgeschüttelt, wobei die als Emulsion abgeschiedene Base in den Aether überging. Zu der abgehobenen Aetherschicht fügte man 7 g Acetylaceton, wonach sich sofort ein Niederschlag schuppiger, farbloser, wasserlöslicher Blättchen auschied (ca. 6 g). Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz deuten auf eine äquimolekulare Verbindung von Anisamidin und Acetylaceton, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2 + \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

0.2300 g Sbst.: 0.5188 g CO_2 , 0.1490 g H_2O .

0.1277 g Sbst.: 12.3 ccm N (13°, 759 mm).

0.1164 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 760 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 62.40, H 7.20, N 11.20.

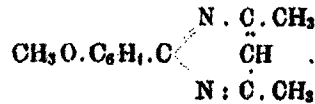
Gef. » 61.52, » 7.20, » 11.40, 11.51.

Sollte diese Verbindung in das gewünschte Amidin übergehen, so mussten aus ihr zwei Moleküle Wasser abgespalten werden. Um dies zu bewirken, wurde sie in einem von Xyloidampf umströmten

¹⁾ Diese Berichte 26, 2122.

Reagenzglas (also auf etwa 140°) erhitzt, wobei sie im Verlauf von etwa $\frac{3}{4}$ Stunden ganz allmählich unter Aufschäumen zu einem trüben Oele zusammensinterte. Es erstarrte beim Erkalten zu einer harten krystallinischen Masse; diese wurde in heisser, verdünnter Salzsäure bis auf Spuren gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich geringe Mengen krystallinischer Flocken abschieden, filtrirt und mit Ammoniak übersättigt. Die dadurch hervorgerufene Emulsion verwandelte sich sehr schnell in Krystalle, welche aus einer geringen Menge heissen Alkohols in langen, derben Spiessen vom Schmp. 96–97° anschossen. Sie sind nach Analysen und Eigenschaften das erwartete

2-Methoxyphenyl-4.6-dimethyl-pyrimidin,



0.2078 g Sbst.: 0.5544 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

0.1175 g Sbst.: 13.4 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₃H₁₄N₂O. Ber. C 72.89, H 6.54, N 18.08.

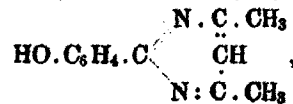
Gef. » 72.75, » 6.68, » 18.20.

Der Körper löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, und diese Lösung liefert mit Platinchlorid resp. Kaliumbichromat krystallinische Fällungen der betreffenden Salze.

Dieselbe Base bildet sich übrigens auch, allerdings erst nach mehreren Tagen und in äusserst geringer Menge, wenn man den oben erwähnten Krystallbrei (A), der aus salzsaurem Anisamidin, Acetylaceton und Pottaschelösung entstanden ist, mit Wasser bis zur Wiederauflösung verrührt und diese Lösung stehen lässt.

Um die Methoxygruppe zu verseifen, wird das Methoxyphenyl-dimethylpyrimidin (2 g) mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure (d = 1.49) 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht; es entweicht Brommethyl und die klare Lösung erstarrt beim Erkalten, zuweilen auch schon während des Kochens zu Krystallen eines Bromhydrates. Sie werden nach dem Erkalten abgesogen und in heissem Wasser gelöst; durch Ammoniak fällt aus dieser Lösung

2-Oxyphenyl-4.6-dimethyl-pyrimidin,



als feines Krystallpulver, welches nach dem Trocknen eine kreideähnliche Masse darstellt und aus 50-procentigem Alkohol in seiden-glänzenden Nadelchen vom Schmp. 178–179° krystallisirt.

0.2005 g Sbst.: 0.5290 g CO₂, 0.1109 g H₂O.

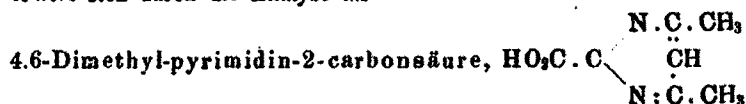
0.1044 g Sbst.: 12.8 ccm N (12°, 743 mm).

C₁₂H₁₂N₂O. Ber. C 72.00, H 6.00, N 14.00.

Gef. » 71.96, » 6.15, » 14.26.

Die Oxydation der Oxyphenylbase wurde sowohl mit Kalium- wie mit Baryum-Permanganat durchgeführt; da letzteres keine besonderen Vortheile gewährte, benutzten wir zuletzt nur das erstgenannte Salz, und zwar verfahren wir schliesslich wie folgt:

In eine Lösung von 10 g Oxyphenyldimethylpyrimidin in 55 ccm *n*-Natron und 1000 ccm Wasser liessen wir unter Umrühren 5-procentige Chamäleonlösung — im Ganzen ca. 1600 ccm — einfließen und zwar zunächst so lange in der Kälte, bis Entfärbung nicht mehr eintrat, alsdann unter Erwärmen auf dem Wasserbade; schliesslich wurde die noch rothe Mischung etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade belassen, wonach die Färbung fast ganz verblasst war. Die durch etwas Alkohol entfärbte, vom Manganschlamm abfiltrirte Lösung engten wir auf 250 ccm ein, säuerten sie nach dem Erkalten ganz schwach mit Salzsäure an und fügten Kupfervitriollösung hinzu, worauf beim Reiben ein hellblaues Krystallmehl (ca. 3.5 g) ausfiel. Dies Kupfersalz wurde abfiltrirt, seine Lösung in heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff entkupfert und das Filtrat vom Schwefelkupfer im Vacuum bei 45° stark eingeengt, worauf es beim Erkalten zu einer langfaserigen Krystallmasse erstarrte. Auf Thon abgesogen und aus sehr wenig lauem Wasser umkrystallisirt, bildete die neue Substanz seidenglänzende, lange Nadeln, die an der Luft unter Abgabe von Krystallwasser trübe wurden. Die bei etwa 70° getrocknete Substanz erwies sich durch die Analyse als



0.1885 g Sbst.: 0.3810 CO₂, 0.0922 H₂O.

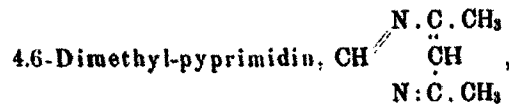
0.1410 g Sbst.: 22.1 ccm N (16.5°, 770 mm).

C₇H₈O₂N₂. Ber. C 55.26, H 5.96, N 18.42.

Gef. » 55.12, » 5.48, » 18.47.

Die Säure schmilzt nach dem Trocknen bei 145—146° und löst sich leicht in Alkalien und Säuren; die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid keine Fällung, mit Goldchlorid citronengelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystallbüschel. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure erzeugt Kupfervitriol eine Fällung hellblauer, derber, zugespitzter Nadeln, Chlorbaryum und Chlorcalcium keine Fällung, Bleinitrat einen feinpulvrigen, aus würfelförmlichen Krystallen bestehenden Niederschlag, Silbernitrat eine schleimige, beim Erwärmen körnig werdende Fällung.

Die wässrige Lösung der Säure färbt sich mit Eisenvitriol gelb.
Wird die Säure im Destillirkölbchen über freier Flamme erhitzt,
so zerfällt sie in Kohlensäure und



welches als farbloses, stark lichtbrechendes Oel abdestillirt und in der Vorlage zu einer langstrahligen Krystallmasse erstarrt. Nach dem Trocknen mit Natrium hat die Base den Siedepunkt 159° (Faden ganz im Dampf) bei 768 mm Druck und schmilzt um 25°. Sie ist mischbar mit Wasser, diese Lösung ist neutral gegen Lakmus; durch Kali wird aus ihr die Base wieder abgeschieden.

0.1917 g Sbst.: 0.4650 g CO₂, 0.1342 H₂O.

C₈H₈N₂. Ber. C 66.67, H 7.41.

Gef. » 66.15, » 7.78.

Ihre Lösung giebt mit Chlorgold eine citronengelbe Emulsion, die sich beim Reiben in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Mit Salzsäure schnell eingedampft, liefert sie ein Chlorhydrat als krystallinische Kruste, die sich beim Verweilen auf dem Wasserbade völlig verflüchtigt. Die wässrige Lösung der Base ergiebt mit Platinchlorid keine Fällung, mit Sublimatlösung einen Niederschlag weisser Nadelchen.

Alkoholische Platinchloridlösung ruft, mit der Base zusammengebracht, eine gelbliche Emulsion hervor, die in orangegelbe, kleine Rhomben des Platinsalzes, (C₈H₈N₂)₂H₂PtCl₆, vom Schmp. 103—104° übergeht.

0.4028 g Sbst.: 0.1260 g Pt.

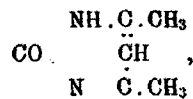
C₁₂H₁₈N₄PtCl₆. Ber. Pt 31.04. Gef. Pt 31.41.

Das Salz löst sich leicht in Wasser.

Das Pikrat der Base fällt in ziemlich schwerlöslichen Blättchen vom Schmp. 142—143° aus¹⁾.

Das isomere 2.5-Dimethylpyrazin siedet nach C. Stoehr bei 155°, also 4° niedriger, als das 4.6-Dimethylpyrimidin.

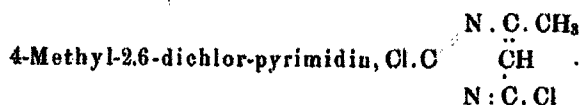
¹⁾ Viel bequemer, als auf dem oben beschriebenen Wege lässt sich 4.6-Dimethylpyrimidin gewinnen, wenn man den Acetylacetonharnstoff,



von P. Evans (Journ. prakt. Chem. 48, 489) mit Phosphoroxchlorid behandelt und das entstandene Chlordimethylpyrimidin mit Wasser und Zinkstaub kocht. Ueber diese Reactionen werde ich später mit Hrn. St. Angerstein berichten. G.

III. Versuche mit Methyluracil.

50 g Methyluracil, $C_4H_5N_2O_2$, werden mit 200 ccm Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler gekocht; nach etwa $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen ist unter Salzsäureentwicklung eine klare, gelbe Lösung entstanden, aus welcher man im Vacuum bei ca. 70° etwa die Hälfte des angewandten Phosphoroxychlorids abdestillirt. Das im Kolben verbliebene rothgelbe Oel wird auf Eisstücke gegossen, wobei es sich in einen gelblichen Krystallbrei verwandelt, den man absaugt und mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat farblos ist. Aus den Filtraten lassen sich durch Ausziehen mit Aether noch weitere Mengen derselben Substanz gewinnen, deren Gesamtmenge etwa 50 g beträgt. Der Körper löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol, etwas weniger in Ligroin, schwer in heissem Wasser und schießt aus wenig heissem Ligroin beim starken Abkühlen in farblosen Nadeln an. Er schmilzt bei $46-47^\circ$, siedet unzersetzt bei 219° (uncorr.), verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen und riecht acetamidähnlich; sein Dampf reizt zu Thränen und zum Niesen. Die Analysen stimmen auf

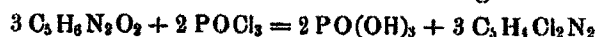


0.2844 g Sbst.: 0.4138 g HgCl.

0.2117 g Sbst.: 0.2876 g CO_2 , 0.0503 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$. Ber. C 36.81, H 2.45, Cl 43.56.
Gef. » 37.05, » 2.64, » 43.62.

Die Substanz hat sich also nach der Gleichung



gebildet.

Reduction des Methylchlorpyrimidins.

1. Mit Jodwasserstoff und Phosphor. Wenn man je 3 g Dichlorkörper und rothen Phosphor mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 15 Minuten lang kocht, so ist eine nur noch von Phosphor erfüllte Lösung entstanden; sie wird mit 15 ccm Wasser verdünnt, filtrirt und im Vacuum eingedampft, wobei ein krystall-durchsetzter Syrup hinterbleibt. Man löst ihn in 15 ccm heissem Alkohol und giebt zur heissen Lösung warmen Aether bis zur beginnenden Trübung, worauf sich beim Erkalten und Reiben gelbliche Rhomboëder abscheiden. Die Substanz sintert von 150° an langsam zusammen und ist unter Dunkelrothfärbung bei $135-187^\circ$ zu einer klaren Flüssigkeit zusammengeschmolzen.

Das Salz ist das

Jodhydrat des Methyloxyypyrimidins, $C_4H_2(OH)(CH_3)N_3.HJ$.

0.2245 g Sbst.: 0.2195 g AgJ.

0.2127 g Sbst.: 0.1985 g CO_2 , 0.0621 g H_2O .

$C_5H_7N_3OJ$. Ber. C 25.21, H 2.94, J 53.36.

Gef. » 24.81, » 3.24, » 52.84.

Ob die Base das Hydroxyl in 2- oder 6-Stellung enthält, muss vorläufig dahingestellt bleiben.

Das Jodhydrat löst sich sehr leicht in Wasser; die Lösung giebt mit Ammoniak keine Fällung, mit Kali ein Magma blättriger, leicht wasserlöslicher Blättchen, die wohl das Kaliumsalz der Oxybase sind, mit Natriumpikratlösung ein Pikrat in zugespitzten zu Gruppen vereinten Nadeln. Behandelt man das Jodhydrat nach einander mit Silberoxyd und Salzsäure und dampft die Lösung ein, so hinterbleibt das Chlorhydrat als krystallinische Kruste, aus der ein in orangefarbenen Rhomben anschliessendes Platinsalz erhältlich ist.

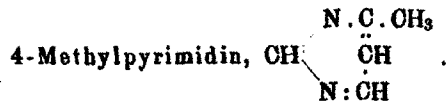
2. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure. 3 g fein gepulvertes Methyldichlorpyrimidin werden unter Kühlung und Umrühren in 15 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure, die durch etwas Jodphosphonium entfärbt ist, langsam eingetragen und das Gemisch in einer Stöpselflasche auf der Schüttelmaschine etwa 5 Stdn. lang tüchtig durchgeschüttelt. Dann saugt man auf einem Conus den schweren, dunkelbraunrothen, pulvrigen Bodensatz von der braungelben Säure ab, löst ihn schnell in kochendem Eisessig und versetzt sofort die tiefbraune Lösung mit wässriger Schwefligsäure so lange, bis die Färbung hellgelb geworden ist. Beim schnellen Abkühlen und Reiben scheidet sich jetzt in citronengelben gestreiften Prismen das Jodhydrat des Methyljodpyrimidins, $C_4H_2J(CH_3)N_3.HJ$, ab; dies Salz krystallisirt aus heissem Wasser, schmilzt schnell erhitzt bei $112-114^\circ$, verwandelt sich aber schon, wenn es längere Zeit auf 65° erhitzt wird, allmählich in eine braune Schmiere. Auf Zusatz von Kali scheidet sich aus dem Jodhydrat die jodhaltige Base als Oel ab. Ihre Zusammensetzung wurde vorläufig nur durch eine Analyse ihres Pikrats, $C_4H_2J(CH_3)N_3.C_6H_3N_3O_7$, festgestellt, welches auf Zusatz von Natriumpikratlösung zur Lösung des Jodhydrates zunächst als Emulsion ausfällt, aber schnell in citronengelbe Rhomben vom Schmelzpunkt $120-121^\circ$ übergeht.

0.1813 g Sbst.: 0.0943 g AgJ.

$C_{11}H_5N_3O_7J$. Ber. J 28.28. Gef. J 28.11.

3. Mit Zinkstaub und Wasser. 50 g Methyldichlorpyrimidin werden in einer Blechflasche mit 5 L siedend heissem Wasser tüchtig durchgeschüttelt, wobei sie fast völlig in Lösung gehen. Dann giebt man 250 g Zinkstaub, welcher durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure von Zinkoxyd befreit und dann mit Wasser gewaschen ist,

hinzu und kocht das Ganze am Rückflusskühler, bis im Kühlrohr nicht mehr die Oeltropfen des Methylchlorpyrimidins erscheinen, wozu etwa $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen hinreicht. Darauf werden etwa 4 L des Kolbeninhaltes abdestillirt. Das gesammelte Destillat ist neutral und durch Spuren von Ammoniak alkalisch; letzterenfalls wird es durch einige Tropfen Salzsäure neutralisirt. Man fügt nun eine Lösung von etwa 150 g Sublimat in ca. 750 com heissem Wasser hinzu; die Mischung erstarrt zu einem weissen Krystallbrei, den man absaugt und abpresst. Bei dem Versuch, aus diesem Quecksilberchloridsalz die Base durch Destillation mit Kali zu gewinnen — ein Weg, der bei den Pyrazinen, z. B. bei dem Dimethylpyrazinquecksilberchlorid, mit grösster Leichtigkeit zum Ziele führt — stiessen wir auf Schwierigkeiten: in das Destillat gingen nämlich nur Spuren der Base über; gleichzeitig hatte das im Destillirgefäss vorhandene gelbe Quecksilberoxyd eine weisse Farbe angenommen, also in einer noch nicht aufgeklärten Weise auf die Base gewirkt. Wir wandten daher statt des Kaliumhydrats Natriumsulfid an und zwar mit Erfolg. Das abgepresste Quecksilbersalz wurde mit einer concentrirten Lösung von ca. 100 g krystallisiertem Natriumsulfid aus einer Kupferblase destillirt. Aus dem farblosen Destillat sonderte sich durch Sättigen mit festem Kali eine farblose Oelschicht ab, welche nach dem Abheben und Trocknen mit Kali bei $141.5-142^{\circ}$ (Faden ganz im Dampf) unter 762 mm Druck destillirte und die Dichte $d_{15.3}^{16^{\circ}} = 1.031$ besass. Der Körper ist



Methylpyrazin siedet nach C. Stoehr etwa 7° niedriger, nämlich bei 135° .

0.2740 g Sbst.: 0.6437 g CO_2 , 0.1662 H_2O .

0.2491 g Sbst.: 62.6 com N (16° , 762 mm).

0.1843 g Sbst.: 33.8 com N (15° , 762 mm).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$. Ber. C 63.83, H 6.38, N 29.79.

Gef. » 64.07, » 6.74, » 29.48, 29.65.

Die Ausbeute betrug 19 g, d. h. etwa 66 pCt. der Theorie.

Die Base bildet ein leicht flüssiges, narkotisch riechendes Oel, mischt sich mit Wasser, ertheilt ihm keine Reaction auf Lakmus und erstarrt noch nicht bei -15° . Die wässrige Lösung giebt mit Chlorgold eine weisslich-gelbe Emulsion, die sich zu zarten, gelben Nadelchen des Goldsalzes, $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$, verdichtet. Es schmilzt bei langsamem Erhitzen gegen 115° unter Dunkelroth-Färbung, schnell erhitzt etwas höher.

0.3809 g Sbst.: 0.188 g Au.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{AuCl}_3$. Ber. Au 49.56. Gef. Au 49.36.

Selbst stark verdünnte Lösungen der Base werden durch Sublimat getrübt, indem sich das Quecksilberchloridsalz in feinen Nadeln vom Schmp. 198° abscheidet, dessen Analysen annähernd auf die Formel $C_5H_6N_2 \cdot 2HgCl_2$ stimmen:

0.4957 g Sbst.: 0.2987 g Hg.

0.3087 g Sbst.: 0.1904 g Hg.

$C_5H_6N_2 \cdot 2HgCl_2$. Ber. Hg 62.89. Gef. Hg 60.24, 61.68.

Jodwismuthkalium ruft in einer mit Salzsäure versetzten Lösung der Base eine feurigrothe, krystallinische Fällung hervor. Bromwasser schlägt aus einer wässrigen Lösung der Base ein gelbröthliches, krystallinisches Pulver nieder, das, auf Thon gestrichen, an der Luft allmählich zu einem gelben Syrup zerfliesst.

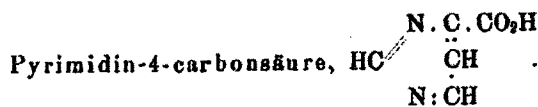
Das Pikrat, $C_5H_6N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, der Base fällt in rhombischen Plättchen oder flachen, schiefl abgeschnittenen Nadeln vom Schmp. $131-134^{\circ}$ aus und ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

0.1574 g Sbst.: 30 ccm N (24.5° , 765 mm).

$C_{11}H_9N_5O_7$. Ber. N 21.67. Gef. N 21.59.

Oxydation des Methylpyrimidins.

12 g Methylpyrimidin in 1200 ccm Wasser werden in einer Weisblechflasche zum gelinden Sieden am Rückflusskühler erhitzt, während man gleichzeitig 2400 ccm einer zweiprocentigen Kaliumpermanganatlösung im Verlauf von 4-5 Stunden eintropfen lässt. Die Lösung ist alsdann farblos oder wird es, wenn man noch 1-2 Stunden lang kocht. Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Blechflasche auf 100 ccm (A) eingedampft, wobei man das Destillat sammelt, so lange es noch unveränderte Base mit sich führt, d. h. mit Sublimat eine Fällung giebt: aus ihr wird etwa $\frac{1}{5}$ der angewandten Base zurückgewonnen. Die Lösung A säuert man mit Salpetersäure schwach an, filtrirt von den dabei ausgeschiedenen Flocken ab und tröpfelt nun zum Filtrat so lange Salpetersäure, als sich noch ein weisses Krystallpulver beim Reiben abscheidet (5.7-6 g). Der Körper ist



0.2028 g Sbst.: 0.3589 g CO_2 , 0.0658 g H_2O .

$C_5H_4N_2O_3$. Ber. C 48.39, H 3.22.

Gef. » 48.26, » 3.61.

Die Säure scheidet sich aus kochendem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, in farblosen, körnigen Krystallen ab, bildet nach dem Trocknen eine kreideähnliche, bröckliche Masse, bräunt sich gegen 230° und schmilzt bei 240° , indem sie grossentheils unter Kohlensäureabgabe zerfällt und kleinentheils sublimirt. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenvitriol rubinroth.

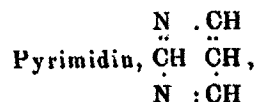
Das Ammoniumsalz der Säure erhält man beim Einengen der Componenten in langen, leichtlöslichen, seidenglänzenden Nadeln; die Lösung des Salzes giebt 1) mit Bleinitrat ein sandiges Krystallpulver, 2) mit Baryumchlorid eine Fällung von eisblumenähnlichen Blättern, 3) mit Calciumchlorid einen pulvrigen Niederschlag radialfaseriger Kügelchen, 4) mit Silbernitrat eine schleimige Fällung, 5) mit Kupfervitriol ein hellblaues Pulver, aus schön ausgebildeten Rhomben bestehend, die bei 100° trübe werden, also wohl Krystallwasser enthalten; das bei 100° getrocknete Kupfersalz, $(C_6H_3N_2O_2)_2Cu$, ergab:

0.3671 g Sbst.: 0.0926 g CuO.

$C_{10}H_6N_4O_4Cu$. Ber. CuO 25.71. Gef. CuO 25.22.

Die Lösung der Carbonsäure in starker Salzsäure liefert mit Platinchlorid citronengelbe, rhombische Krystalle und mit Goldchlorid citronengelbe, flache Prismen.

Die Destillation der Pyrimidincarbonsäure führt glatt zum Pyrimidin. Das Erhitzen der Säure muss sehr langsam vorgenommen werden, damit nicht durch die reichlich entweichende Kohlensäure die Base uncondensirt fortgeführt wird. Im Kolben hinterbleibt nur eine geringe Menge kohligter Substanz; das in der Vorlage condensirte gelbliche Destillat, welches beim Köhlen mit Leitungswasser erstarrt, wird zur Zerlegung mitübergegangener Säure nochmals destillirt, darauf einige Zeit mit metallischem Natrium in Berührung gelassen, dann davon abgegossen und destillirt; es geht von 123.5°—124° (Faden ganz im Dampf) bei 762 mm Druck über und erstarrt zu einer langfaserigen Krystallmasse, die bei etwa 20—22° schmilzt. Das



ergab bei der Analyse:

0.1800 g Sbst.: 0.3982 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .

0.2199 g Sbst.: 66.6 ccm N (20°, 756 mm).

$C_4H_4N_2$. Ber. C 60.00, H 5.00, N 35.00.

Gef. » 60.33, » 5.40, » 34.62.

Die Base riecht durchdringend narkotisch, mischt sich mit Wasser und ihre Lösung ist neutral gegen Lakmus. Mit Salzsäure bei milder Wärme eingedampft, liefert sie das Chlorhydrat als blättrige Krystallmasse; das Nitrat bildet flache Nadeln; beide Salze verflüchtigen sich allmählich völlig, wenn man sie auf das Wasserbad stellt.

Die wässrige Lösung der Base giebt selbst in starker Verdünnung mit Sublimat eine weisse Fällung, die aus spitzen, gefiederten Nadeln besteht und die Formel $C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$ besitzt.

0.5815 g Sbst.: 0.3300 HgO.

$C_4H_4N_2 \cdot HgCl_2$. Ber. Hg 56.98. Gef. Hg 56.75.

Auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung der Base entsteht eine gelbe Emulsion, die schnell zu einem Haufwerk feiner Nadeln geseht; sie haben die Formel $C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$ und schmelzen bei 226° .

0.4840 g Sbst.: 0.2466 Au.

$C_4H_4N_2 \cdot AuCl_3$. Ber. Au 51.40. Gef. Au 50.95.

Das Pikrat der Base, $C_4H_4N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, fällt selbst aus stark verdünnter Lösung der Componenten in feinen, seidenglänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 156° aus.

0.1937 g Sbst.: 38 ccm N (21° , 766 mm).

$C_{10}H_7N_3O_7$. Ber. N 22.66. Gef. N 22.62.

Silbernitrat giebt mit der Base einen Brei farbloser Stäbchen, die beim Erhitzen verpuffen. Im Gegensatz zum Pyrazin geht das Pyrimidin mit Kupfersulfat keine schwerlösliche Verbindung ein.

In nicht zu verdünnter salzsaurer Lösung der Base ruft Jodwismuthkalium eine zinnoberrothe körnig-krySTALLINISCHE Fällung hervor.

287. P. Duden und W. Pritzkow: Ueber einige Abkömmlinge des Aminocamphers.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Durch verschiedene synthetische Versuche in der Terpen- und Campher-Gruppe, die wir zum Theil bereits in den Annalen mitgetheilt haben, wurden wir veranlasst, eine Methode auszuarbeiten, die gestattet, den aus dem Isonitrosocampher zu erhaltenden Aminocampher bequem und in grösserer Menge herzustellen. Gleichzeitig haben wir einige Derivate der Base dargestellt, die, soweit sie nicht an anderer Stelle beschrieben werden, im Nachfolgenden kurz aufgeführt werden sollen¹⁾.

Der Aminocampher ist, nachdem er vor längerer Zeit schon von Schiff²⁾ durch Reduction des Nitrocampfers erhalten worden war, zuerst von Claisen³⁾ gelegentlich seiner schönen Arbeit über den Isonitrosocampher etwas eingehender beschrieben worden. Die Identität der auf diesen beiden Wegen gewonnenen Präparate scheint nie ausdrücklich festgestellt worden zu sein, ist aber nach den vorliegenden Angaben kaum zweifelhaft, während der Isoaminocampher Tiemann's⁴⁾ in seinen Eigenschaften und Reactionen sich durchaus verschieden von jenen verhält.

¹⁾ Vergl. W. Pritzkow, Inauguraldissertation, Jena 1899.

²⁾ Diese Berichte 18, 1404.

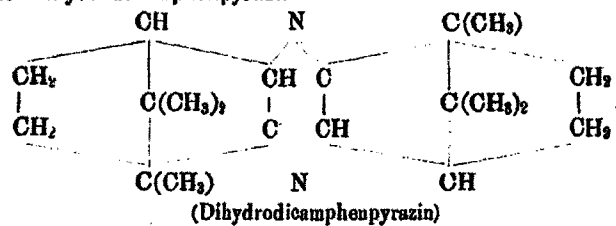
³⁾ Ann. d. Chem. 274, 91.

⁴⁾ Diese Berichte 30, 322.

Zur Darstellung der Base wird nach Claisen der Isonitrosocampher in Portionen von je 9 g der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure unterworfen. Bequemer und ergiebiger gestaltet sich die Darstellung, wenn man nach der folgenden Vorschrift, die die Verarbeitung beliebig grosser Quantitäten in einer Portion erlaubt, in alkalischer Lösung operirt:

100 g käuflicher Isonitrosocampher werden in 400 cem Natronlauge 1 : 3 und 400 cem Wasser gelöst und die klare Lösung allmählich mit ca. 120 g Zinkstaub versetzt. Die Temperatur steigt während des Eintragens auf ca. 50–60° an. Nach einer halben Stunde ist die Reduction beendet und der Aminocampher als dicke Oelschicht auf der entfärbten Lösung abgeschieden. Man verdünnt mit etwas Wasser und zieht die Reaktionsmasse mitsammt dem Zinkschlamm im Scheidetrichter zweimal mit Aether aus. Aus der mit Pottasche entwässerten Aetherlösung hinterbleibt die Base beim Abtreiben des Aethers als schwach gelb gefärbtes, leicht erstarrendes Oel vom Siedepunkt 245°. Die Ausbeute beträgt 80–85 g = ca. 90 pCt. der Theorie.

Den Angaben Claisen's über die Base ist wenig hinzuzufügen. Sehr charakteristisch für den Aminocampher ist seine Umwandlung in das Dihydrodicamphenpyrazin:



die wir in den Annalen näher beschrieben haben. Da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt und rasch fortschreitet, empfiehlt es sich, die Base, wenn sie zu weiteren Versuchen Verwendung finden soll, stets frisch darzustellen oder frisch zu destilliren.

Von den Salzen des Aminocamphers sind das Hydrochlorat (Schmp. 223–225°) und das Chloroplatinat bereits früher beschrieben worden; wir haben zum Vergleich mit den entsprechenden Salzen der methylirten Basen (s. u.) noch einige weitere dargestellt:

Das Pikrat der Base, in alkoholischer oder ätherischer Lösung gewonnen, krystallisirt in langen Nadeln vom Zersetzungspunkt 191°.

Das saure Oxalat fällt beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Oxalsäure aus. Es ist schwer löslich in Alkohol und Wasser und krystallisirt aus Alkohol in unregelmässig ausgebildeten Blättchen vom Schmp. 194°.

Das jodwasserstoffsäure Salz ist ebenfalls sehr charakteristisch. Es kommt aus Wasser in prächtigen, flachen Nadeln heraus, die bei 252–253° unter Zersetzung schmelzen.

Methylierung des Aminocamphers.

Aminocampher vereinigt sich mit Jodmethyl unter lebhafter Erwärmung zu einem Gemenge der jodwasserstoffsäuren Salze der primären, secundären und tertiären Base. Die Trennung des entstehenden Basengemisches lässt sich weder durch fractionirte Krystallisation der Salze, noch durch Destillation der Basen erreichen. Sie wurde daher mit Hilfe von salpetriger Säure in folgender Weise durchgeführt:

Frisch dargestellter Aminocampher wurde mit dem gleichen Volumen Aether versetzt und in die durch Wasserkühlung auf Zimmertemperatur erhaltene Lösung allmählich 1 Mol. Jodmethyl durch einen Tropftrichter hinzugegeben. Bald beginnt die Abscheidung der jodwasserstoffsäuren Salze, die den Kolbeninhalt zu einem festen Brei gestehen lassen. Um vollständige Umsetzung zu erzielen, wurde nach einigen Stunden verdünnte Natronlauge zugefügt, gut durchgeschüttelt und die Reaktionsmasse wiederum einige Stunden sich selbst überlassen. Bei Verarbeitung von 80 g Base war die Umsetzung in etwa 16 Stunden beendet.

Die erhaltene ätherische Basenlösung wurde nach dem Abtrennen der Natronlauge zunächst mit Wasser gewaschen und darauf das Basengemisch dem Aether mit ungefähr der berechneten Menge verdünnter Salzsäure entzogen. Zur Ueberführung der secundären Base in das Nitrosamin wurde nun die schwefelsaure Lösung bei guter Eiskühlung mit 1 Mol. Nitrit versetzt. Es scheidet sich eine dicke, halbfeste Masse aus, die hauptsächlich aus Diazocampher und dem Nitrosamin des Methylaminocamphers besteht. Sie wurde mit Aether gesammelt und hinterblieb daraus als bräunliches, zum Theil krystallinisch erstarrendes Oel. Zur Regenerirung der secundären Base wurde dieses Rohproduct ohne weitere Reinigung mit etwa der dreifachen Menge 20-procentiger Salzsäure so lange gekocht, als noch nitrose Dämpfe weggingen. Das Nitrosamin wird dabei rasch zersetzt, während sich gleichzeitig dunkle harzige Massen abscheiden, die im Wesentlichen von der Zersetzung des Diazocamphers herrühren dürften. Nach dem Filtriren wurde aus der alkalisch gemachten Lösung die secundäre Base mit Wasserdampf abgetrieben. Es gehen dabei gleichzeitig flüchtige indifferenten Products mit über, die sich durch Aufnehmen der zunächst mit Aether gesammelten Base in verdünnter Schwefelsäure leicht abtrennen lassen. Die schliesslich aus der sauren Lösung wieder abgetriebene secundäre Base sott völlig constant bei 241° unter 746 mm Druck.

Die gleichzeitig entstandene, tertiäre Base ist in der vom Nitrosamin befreiten sauren Lösung enthalten und wird ihr nach Zusatz von Alkali mit Aether entzogen. Ausbeute: 80 g Aminocampher (= 100 g Isonitrosocampher) lieferten nach diesem Verfahren 20–25 g secundäre und 25–30 g tertiäre Base. Der Rest entfällt auf unverändert gebliebenen Aminocampher, etwas Jodmethylat, sowie indifferenten Nebenproducts, die wohl meist durch secundäre Oxydationsproducts gebildet sein dürften (Campherchinon, Camphersäure). Die Methode ist mithin recht verlustreich, liefert aber die gesuchten Basen in völlig reinem Zustande. Verschiedene Abänderungen ergaben kein wesentlich anderes Resultat.

Monomethylaminocampher.

Die Base bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, das im Kältemisch zu einer prächtigen, strahligen Krystallmasse erstarrt. Sdp. 241° (F. g. i. D.) bei 746 mm Druck. Sie reagirt stark alkalisch und zieht an der Luft Kohlensäure an.

$C_{11}H_{19}NO$. Ber. C 72.92, H 10.49, N 7.78.

Gef. ≈ 72.92 , ≈ 10.85 , ≈ 8.14 .

Vom Aminocampher unterscheidet sich die Base durch ihre Indifferenz gegen Fehling'sche Lösung; mit Benzaldehyd und Acetessigester zusammengebracht, spaltet sie bei gelindem Erwärmen kein Wasser ab. Beim Aufheben erleidet sie bald Veränderung, indem sie in eine dickliche, halb harzige Masse übergeht, die zu weiterer Untersuchung wenig einladend ist.

Die Salze der Base sind sämmtlich gut krystallisirt:

Das Hydrochlorat, leicht löslich in Wasser, kommt aus Alkohol-Aether in langen, flachen Prismen heraus, die bei 228° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen.

Schwerer löslich ist das Jodwasserstoffsäure Salz. Bei langsamer Krystallisation bildet es gut ausgebildete Prismen mit aufgesetzten Pyramidenflächen. Schmp. $201-202^{\circ}$.

Das saure Oxalat fällt beim Vermischen der absolut alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Base mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure aus. Es bildet gerade abgeschnittene Säulen, die häufig gekreuzt oder netzartig angeordnet liegen. Es ist in Wasser und in Alkohol erheblich leichter löslich, als das Oxalat der primären Base. Schmp. 191° .

Das Pikrat kommt aus der concentrirt alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure als feines Krystallpulver heraus. Umkrystallisirt aus Wasser, bildet es lange Nadeln vom Schmp. 187° .

$C_{11}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 13.65. Gef. N 13.57.

Zur weiteren Charakterisirung der Base wurden einige Derivate hergestellt.

Das zur Reinigung der Base (s. oben) benutzte Nitrosamin fällt als farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, wenn man reinen Monomethylaminocampher unter Kühlung vorsichtig mit Nitrit und Schwefelsäure versetzt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, sechseckigen Prismen, die häufig 1 cm lang sind, aus Benzol-Ligroin in feinen, verfilzten Nadeln. Schmp. 78° . Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

$C_{11}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 13.83. Gef. N 13.50.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird die Base leicht in die Acetylverbindung verwandelt. Dieselbe scheidet sich nach dem Erkalten auf vorsichtigen Wasserzusatz als röthlich gefärbte

Krystallmasse ab. Aus verdünntem Alkohol kommt sie in farblosen Blättchen heraus, deren Schmelzpunkt bei 105° liegt.

$C_{13}H_{21}NO_2$. Ber. N 6.27. Gef. N 6.34.

Der Harnstoff des Monomethylaminocamphers wird durch Umsetzung des Hydrochlorats mit Kaliumcyanat erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er kleine, rechteckige Tafeln vom Schmp. 185°.

$C_{13}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.44.

Wie der Aminocampher¹⁾, so nimmt auch die secundäre Base bei der Reduction mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung leicht zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in die entsprechende Alkoholbase, das Monomethylaminoborneol. Letzteres lässt sich auch, anscheinend aber weniger vortheilhaft, aus dem Aminoborneol durch Methylierung gewinnen. Es bildet ein wasserklares, dickes Oel, das allmählich bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt und constant bei 257—258° unter 744 mm Druck siedet. Salze und Derivate der Base sollen später beschrieben werden.

$C_{11}H_{21}NO$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.6.

Dimethylaminocampher.

Der Dimethylaminocampher, bei dem oben beschriebenen Verfahren neben der secundären Base gewonnen, wird aus der primären Base bequemer erhalten durch Umsetzung mit etwas mehr, als 2 Mol. Jodmethyl in Gegenwart von 2 Mol. Alkali.

Die frisch destillirte Base stellt ein hellgelbes Oel dar, das grosse Neigung hat, bei gewöhnlicher Temperatur ölig zu bleiben. Beim Abkühlen mit Eis oder beim Impfen mit einem Kryställchen erstarrt sie dann plötzlich zu derben, farblosen Prismen, die, aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt, den Schmp. 37° zeigen. Der Siedepunkt liegt unter 745 mm Druck bei 242—243°. Beim Aufheben verändert sie sich nicht.

$C_{13}H_{21}NO$. Ber. C 73.84, H 10.76, N 7.18.

Gef. » 73.47, » 10.86, » 7.47.

Das Hydrochlorat der Base kommt aus Alkohol in sechsseitigen, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 220—222°.

Charakteristisch ist das jodwasserstoffsäure Salz: lange, derbe Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, Schmp. 243°.

Das Oxalat fällt beim Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Oxalsäure als dicker Syrup aus, der wenig Neigung zeigt, zu krystallisiren.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1902. Auch die nachfolgenden Aminoborneol-abkömmlinge sind von Hrn. A. E. Macintyre hergestellt worden, der an anderer Stelle darüber berichtet wird.

Geignet zur Identifizierung ist auch das Pikrat der Base. Man erhält es aus Alkohol in farnkrautartig verästelten Krystallen, die bei 213° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{13}H_{21}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 18.20. Gef. N 13.21.

Unterwirft man den Dimethylaminocampher in der üblichen Weise der Reduction mit Natrium und Alkohol, so wird er glatt in das Dimethylaminoborneol verwandelt.

Die Base hinterbleibt aus Aether als farbloses Oel, das unter 755 mm Druck bei 259 — 261° siedet und beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und kommt aus niedrig siedendem Ligroin in kleinen Stäbchen oder Prismen heraus, die bei ca. 80° schmelzen.

$C_{13}H_{23}NO$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.3.

Der Dimethylaminocampher vereinigt sich in ätherischer Lösung mit Jodmethyl sofort zu einem ölig ausfallenden, allmählich krystallinisch erstarrenden Jodmethylat. Dasselbe krystallisirt aus Holzgeist auf vorsichtigen Aetherzusatz in vierseitigen Tafeln vom Schmp. 206°. Es ist leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol. Entjodet man die wässrige Lösung mit Silberoxyd, so fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zum alkalischen Filtrat das Chloroplatinat der Ammoniumbase aus. Es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in orangefarbenen Kryställchen, die den Zersetzungspunkt 228° zeigen.

$(C_{13}H_{24}NOCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 28.45. Gef. Pt 23.44.

Die wichtigsten Constanten der Aminocampherbasen sind in folgender Tabelle nochmals neben einander gestellt:

	Aminocampher	Monomethyl-	Dimethyl-Base
Schmp.	ca. 110—115°	Flüssig, im Kältegemisch erstarrend	37°
Sdp.	243—245°	241° u. 746 mm	242—243° u. 755 mm
Reduct. mit Natrium und Alkohol liefert	Aminoborneol Sdp. 267° und 751 mm	Monomethylaminob. Sdp. 257—258° und 744 mm	Dimethylaminob. Sdp. 259—261° und 755 mm
Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.	In der Wärme starke Reduction	indifferent	indifferent
Beständigkeit bei gewöhnl. Temperatur.	Leicht veränderlich, liefert Pyrazinbasen	Leicht zersetzlich	unverändert haltbar
Chlorhydrat, Schmp.	223—225°	228°	220—222°
Jodhydrat, Schmp.	252—253°	201—202°	243°
Pikrat, Schmp.	191°	187°	213°

239. S. Tanatar: Percarbonate.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Constam und v. Hansen¹⁾ haben auf elektrolytischem Wege Percarbonate von der Zusammensetzung $H_2C_2O_6$ erhalten, die beim Erhitzen unter Abgabe von CO_2 und O_2 sich zersetzen. Percarbonate anderer Art bekomme ich bei Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Natrium- und Kalium-Carbonat. Um Natriumpercarbonat zu gewinnen, löse ich Soda (7.5 g Natriumcarbonat) in kaltem 3-procentigem Wasserstoffsuperoxyd (100 g) und füge nach kurzer Zeit (5—10 Minuten) das dreifache Volumen Alkohol zu. Es entsteht ein deutlich krystallinischer Niederschlag, der auf dem Filter mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen wird. Nach eintägigem Trocknen über Schwefelsäure enthält das Salz 10.77—10.90 pCt. activen Sauerstoff, wie durch Titration mit Chamäleon nach Zusatz von Schwefelsäure gefunden wurde. Beim Erwärmen des Salzes über 100° entweicht nur Sauerstoff und Wasser, aber keine Kohlensäure. Zur Bestimmung des Wassers und nebenbei auch des Sauerstoffs erhitze ich das Salz (in Platinschiffchen) in einer kurzen Verbrennungsröhre mit vorgelegten Chlorcalcium- und Natronkalk-Röhren. In keinem Versuche wurden mehr als 2—3 mg Kohlensäure gefunden, was etwa 0.5 pCt. ausmachte. Es sind gefunden:

Gewichtsverlust des Salzes =	29.97,	29.68 pCt.
Wasser =	18.30,	18.26 "
Activer O_2 (aus Differenz =	11.67,	11.42 " (0.5 pCt. CO_2 inbe-
		[griffen).

Aus diesen Daten folgt, dass das Salz die Zusammensetzung $Na_2CO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ hat, da für dieses sich berechnet:

$$H_2O = 18.12 \text{ pCt.}; O_2 = 10.73 \text{ pCt.}$$

Wie alle ähnlichen Verbindungen, zerfällt dieses Salz in wässriger Lösung allmählich in Wasserstoffsuperoxyd und Natriumcarbonat; ziemlich rasch zerfällt dann auch das Wasserstoffsuperoxyd unter Sauerstoffentwicklung. Bei Zusatz von Säuren entweicht Kohlensäure und die Lösung enthält Wasserstoffsuperoxyd, das mit Aether ausgezogen werden kann. Salzsäure und Jodwasserstoff werden oxydirt unter Abscheidung des Haloids.

Um mich zu überzeugen, dass in der wässrigen Lösung dieses Salz und nicht etwa ein Gemisch von Soda und Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist, habe ich die Zersetzungswärme des Salzes mit Salpetersäure bestimmt. Frisch bereitete, $\frac{1}{10}$ -normale Lösungen des Salzes wurden im Calorimeter mit $\frac{1}{10}$ -normaler Salpetersäure zersetzt. Ob-

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrotechn. 3, 137, 445; Chem. Centralbl. 1897, I, 1141. Vergl. A. Bach (Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 29, 373).

gleich die Lösung des Salzes langsam unter Wärmeentwicklung (von 0.04° pro Minute) sich zersetzt, gelingt es doch, die Zersetzungswärme mit Säure hinreichend genau zu bestimmen, um zur Ueberzeugung zu kommen, dass in der Lösung kein kohlensaures Salz vorhanden ist. Für die Zersetzungswärme berechnete sich:

$$7.210 - 7.260 \text{ Cal.},$$

während die Zersetzungswärme des kohlensauren Natriums 5.33 Cal. beträgt. Ueberkohlenäure — H_2CO_4 — ist also eine schwächere Säure als Kohlenäure. Damit steht im Einklange, dass Natriumbicarbonat, in 3-procentigem Wasserstoffsuperoxyd gelöst und mit Alkohol gefällt, kein Percarbonat giebt. Das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ löst sich in Wasser unter Wärmeabsorption von ungefähr¹⁾ 3.9 Cal.

Kaliumpercarbonat habe ich nicht rein bekommen können. Aus der Lösung der Pottasche im Wasserstoffsuperoxyd fällt Alkohol ein flüssiges Salz, das bei wiederholtem Waschen mit Alkohol krystallisiert. Mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, enthält das Salz 5.10—6.46 pCt. activen Sauerstoff nebst 20.91—20.74 pCt. Wasser. Wahrscheinlich ist es ein mit Kaliumcarbonat verunreinigtes Salz $\text{K}_2\text{CO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, für das der Gehalt an Sauerstoff und Wasser zu 7.69 pCt. und 25.69 pCt. sich berechnet.

Nimmt man bei der Darstellung des Natriumpercarbonats doppelt so viel Wasserstoffsuperoxyd als oben angegeben, so bekommt man ein Salz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ausgedrückt wird. In diesem, nach Aussehen und Reactionen dem vorigen ähnlichen Salze wurde gefunden:

$$\begin{aligned} \text{Activer Sauerstoff (direct)} &= 14.20 - 14.27 \text{ pCt.} \\ \text{» » (indirect)} &= 15.01 - 14.94 \text{ » } \text{?)} \\ \text{H}_2\text{O} &= 16.06 - 16.13 \text{ »} \end{aligned}$$

$$\text{Berechnet für } \text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$

$$\begin{aligned} \text{Activer Sauerstoff} &= 13.71 \text{ pCt.} \\ \text{H}_2\text{O} &= 15.42 \text{ »} \end{aligned}$$

Mit löslichen Salzen der Erdmetalle giebt Natriumpercarbonat Niederschläge, bald aber tritt Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung ein, sodass es nicht gelingt, die Percarbonate dieser Metalle zu erhalten: nach dem Waschen und Trocknen stellen die Niederschläge hauptsächlich Carbonate vor mit kleinen Mengen der auf Chamäleon wirkenden Salze. Ebenso gelingt es nicht, das Blei-, Nickel-, Zink- und Kupfer-Salz der Percarbonsäure zu bekommen. Nur das Silber-salz scheint etwas beständiger zu sein, weil der erhaltene Niederschlag beträchtliche Mengen (12 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Chamäleon auf 0.5 g Salz) Chamäleon entfärbt.

¹⁾ Genau kann die Lösungswärme nicht bestimmt werden, weil das Salz sich in Lösung allmählich unter Wärmeentwicklung zersetzt.

²⁾ 0.5 pCt. Zuwachs an Gewicht der Natronkalkröhre inbegriffen.

Angesichts dessen, dass andere Salze der Percarbonsäure nicht zu erhalten sind, sowie der Existenz der Verbindung $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist es zu erwägen, ob nicht die hier beschriebenen Percarbonate eigentlich Doppelverbindungen der Carbonate mit Wasserstoff-superoxyd sind, in welchen Wasserstoffsuperoxyd die Stelle des Krystallwassers vertritt. Gegen diese mögliche Auffassung sprechen aber: 1) und hauptsächlich das oben angeführte, thermochemische Verhalten des Natriumpercarbonats, 2) die Bildung des Kaliumpercarbonats, 3) die Nichtbildung analoger Verbindungen bei ähnlicher Behandlung anderer krystallwasserhaltiger Salze (z. B. Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , BaCl_2 etc.), die ich geprüft habe. Die Bildungsweise und das thermochemische Verhalten dieser Percarbonate erlauben es auch nicht, anzunehmen, dass dieselben Verbindungen der Percarbonate $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_6$ mit Superoxyden (z. B. $2\text{Na}_2\text{CO}_4 = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{O}_2$) vorstellen.

Andererseits stellt das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ die Frage auf, ob es nicht eine noch höher oxydirte Kohlensäure giebt, das heisst, ob dieses Salz nicht ein Gemisch von Salzen Na_2CO_4 und Na_2CO_5 ist? Dagegen spricht, obgleich nicht entschieden, der Umstand, dass das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, bei der Zersetzung mit Salpetersäure, thermochemisch sich ebenso verhält wie das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Odessa, Universität, $\frac{13.}{25.}$ Mai 1899.

289. Eug. Bamberger: Notiz über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime.

(Eingegangen am 31. Mai.)

J. Mai, der Entdecker dieser zwischen zwei Molekülen des Oxims und einem Molekül des Diazokörpers unter Austritt eines Moleküls Wasser sich vollziehenden Reaction ¹⁾, zieht für die Producte derselben — mit allem Vorbehalt — zwei Formeln in Betracht:



unter welchen er die erstere zu bevorzugen scheint.

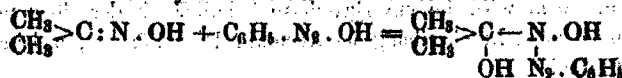
Gelegentlich einer oberflächlichen, nur vorübergehenden Beschäftigung mit einzelnen Vertretern der Mai'schen Körperklasse fiel mir

¹⁾ Diese Berichte 24, 3418; 25, 1687. Hr. Dr. Mai theilt mir mit, dass er in einer demnächst erscheinenden Abhandlung die mannigfachen Spaltungen der von ihm entdeckten Körper qualitativ und quantitativ beleuchten wird, und dass er sich meiner Ansicht bezw. der Constitution derselben anschliesst, da sich auf ihrer Grundlage »alle Zersetzungen ausgezeichnet erklären«.

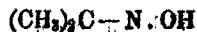
die Aehnlichkeit derselben mit den von mir entdeckten ¹⁾ Azohydroxyamiden, Ar. N: N. N. Alk, auf, welche aus β -substituirten Hydroxy-

OH

aminen bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen entstehen; besonders fiel mir die von Mai, wie es scheint übersehene (wenigstens nicht erwähnte), obwohl für die Constitutionsbeurtheilung wichtige Eigenschaft seiner Substanzen auf, durch Ferrichlorid — ganz ähnlich meinen Azohydroxyamiden — in sehr intensiver und charakteristischer Weise gefärbt zu werden. So wird — um nur ein Beispiel zu nennen — eine alkoholische Lösung des aus *p*-Diazotoluol und Acetoxim erzeugten Products durch wenig Eisensatz tief indigblau (durch mehr blaugrün, dann grün) gefärbt. Diese (offenbar auf Salzbildung beruhende) Farbenercheinung dürfte mit der Mai'schen Formel I kaum, allenfalls mit der Formel II vereinbar sein. Aber mir scheint auch diese durch eine zweckmässigere ersetzbar. Ich halte es für wahrscheinlich, dass sich Diazohydrat und Oxim zunächst im Sinne der Zeichen:



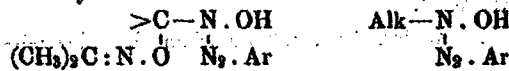
vereinigen und dass sich das Anlagerungsproduct alsdann mit einem weiteren Oximmolekül in der durch die Formel



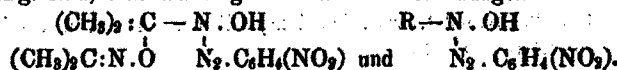
wiedergegebenen Weise condensirt. Man bemerkt in diesem Symbol die auch in meinen Azohydroxyamiden sich findende Atomgruppe Ar. N₂. N. OH, welche erfahrungsgemäss Trägerin von Eisenreactionen obiger Art ist; man bemerkt darin ferner die des Oestere (z. B. in gewissen, von Harries²⁾ beschriebenen Phoronderivaten) angegriffene Atomcombination N. O. C.

C

Die Aehnlichkeit der Mai'schen Körper mit den Azohydroxyamiden, in den Symbolen



zum Ausdruck kommend, tritt besonders in denjenigen Vertretern beider Körperklassen hervor, an deren Aufbau *p*-nitrierte Diazokörper betheiligt sind, sehr auffällig z. B. in den Verbindungen:



¹⁾ Diese Berichte 29, 108 und 30, 2283.

²⁾ Diese Berichte 30, 280 u. 2726; s. a. Vorländer u. Gärtner, Ann. d. Chem. 304, 4.

Die erstere, bisher nicht beschrieben, fällt aus einer Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolacetat (Nitrat + Natriumacetat) auf Zusatz von Acetoxim als grünlich gelber Niederschlag aus, welcher aus Benzol-Alkohol oder Aceton in hellgelben, glänzenden (nicht zu schnell erhitzt), bei 153—154° schmelzenden Blättchen krystallisiert.

0.1473 g Sbst.: 31.4 ccm N (16°, 727 mm).

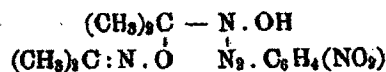
Ber. N 23.73. Gef. 23.69.

Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine (bald verschwindende) blaugrüne Färbung an; Kupferacetat scheidet ein in Alkohol sehr schwer lösliches, schön krystallisirendes, gelbbraunes Kupfersalz ab. Alkalien nehmen die Verbindung mit tieferer Farbe auf (ziemlich schwierig, in Folge partieller Hydrolyse der Salze).

Wer sich der Charakteristik¹⁾ der Azohydroxyamide



erinnert, dem wird die unverkennbare Aehnlichkeit derselben mit der vorangehenden Beschreibung des Acetoxim-Diazokörpers, welchem ich die Formel



zuweisen möchte, gewiss nicht entgegenen.

Bemerkenswerth ist, wie ausserordentlich geschwind die Mai'schen Körper durch Mineralsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt werden. Der aus *p*-Diazotoluol und Acetoxim entstehende²⁾ zerfällt, in alkoholischer Lösung der Einwirkung ganz wenig verdünnter Schwefelsäure überlassen, in kurzer Zeit (unter Gasentwicklung) in *p*-Diazotoluolimid, Acetoxim und *p*-Toluidin.

In Folge dieser zerlegenden Wirkung von Wasserstoffionen verblasen auch die oben erwähnten, durch Ferrisalze hervorgebrachten Färbungen sehr rasch, besonders bei Gegenwart von Wasser, welches die Hydrolyse des Eisenchlorids begünstigt und daher die Zahl jener Kationen vermehrt.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 80, 2284 und 2285; vgl. auch die Dissertationen meiner Schüler.

²⁾ Dasselbe schmilzt, aus Alkohol krystallisiert, constant und scharf bei 145—146° (Mai 140—145°).

240. August Klages: Ueber die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern.

I. A. Klages und G. Liekroth: Das Verhalten des Ketonrestes und der Carboxylgruppe.

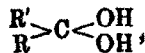
(Eingegangen am 27. Mai.)

Vor einiger Zeit berichteten Allendorff und Klages¹⁾ über Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure, die sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

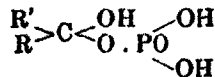
Die nähere Untersuchung dieser Verbindungen hat gezeigt, dass sich dieselben ziemlich allgemein bilden und in ganz eigenartiger Weise eine Spaltung der Ketone durchzuführen gestatten.

Das Zustandekommen der Doppelverbindungen war bisher nur in der Gruppe des Acetophenons beobachtet worden; doch liess sich zeigen, dass die Reaction nicht an das Vorhandensein der Acetylgruppe geknüpft ist, denn auch Propionylketone vereinigen sich leicht mit Orthophosphorsäure.

Die Verbindungen bestehen durchweg aus einem Molekül des Ketons und einem Molekül Orthophosphorsäure. Man kann sie betrachten als Phosphorsäureester der an sich unbeständigen Orthoketone,



und ihnen die Formel



zuertheilen.

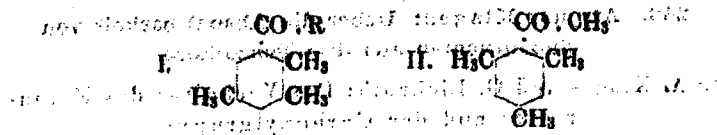
Aether derartiger Orthoketone sind in letzter Zeit durch die Untersuchungen Claisen's²⁾ bekannt geworden.

Dagegen scheint die Bildung der Phosphorsäureester an räumliche Verhältnisse im Molekül geknüpft zu sein, denn bei alle den Ketonen, deren Ketongruppen sich zwischen 2 Alkylen befinden, tritt die Addition der Phosphorsäure nicht ein. Wie bei der Esterbildung aromatischer Säuren findet auch hier eine Raumvergrösserung des mittelständigen Atomcomplexes durch Anlagerung von Phosphorsäure statt, die nicht zu Stande kommen kann, wenn *o-o*-Substituenten vorhanden sind.

¹⁾ Diese Berichte 80, 1298.

²⁾ Diese Berichte 29, 1005; 31, 1010.

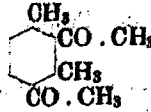
So liefert Acetyl- und Propionyl-Pseudocumol (I)



leicht eine Doppelverbindung, während die Addition der Phosphorsäure beim Acetomesitylen (II) ausbleibt.

Ebenso indifferent verhielten sich Acetotriäthylbenzol, Acetoduroöl und Propionylpentaäthylbenzol; es handelt sich daher nicht um die Natur und Anzahl der Alkyle, sondern lediglich um die Stellung derselben im Molekül.

Besonders interessant zur Beurtheilung dieser Frage erschien das Verhalten des Diaceto-*m*-xylols, einer Verbindung, die von Victor Meyer bei der Acetylierung des *m*-Xylols erhalten wurde und der die Formel

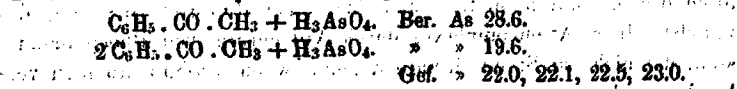


zukommt.

Die beiden Acetylgruppen mussten sich verschieden verhalten: die eine sollte zur Addition von Phosphorsäure befähigt sein, die andere nicht. Und das ist auch in der That so. Das Diaceto-*m*-xylol nimmt beim Behandeln mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure nur ein Molekül derselben auf. Dagegen verhielt sich das Diacetobenzol, das ebenfalls untersucht wurde, ganz normal: es trat in diesem Falle die Addition von 2 Molekülen Phosphorsäure ein.

Auch die Arsensäure ist im Stande, mit Ketonen Additionsproducte zu liefern. Acetophenon vereinigt sich damit unter Erwärmung und bildet eine aus Alkohol ausgezeichnet krystallisirende Verbindung vom Schmp. 97°, die in Bezug auf ihr chemisches Verhalten den Phosphorsäurederivaten gleicht.

Trotzdem scheint keine einheitliche Substanz vorzuliegen, denn eine grosse Anzahl von Arsenbestimmungen lieferte Werthe, die zwischen 22 und 23 pCt. Arsen ergaben.



Erhitzt man nun diese Doppelverbindungen, oder was dasselbe sagen will, kocht man die Ketone mit Phosphorsäure unter Rückfluss, so verhalten sie sich recht verschieden.

Sie bleiben entweder unverändert, oder sie werden unter Abspaltung des ganzen Ketonrestes in die Stammkohlenwasserstoffe zurückgespalten.

Diese Spaltung steht im Gegensatz zur Spaltung der Ketone mit Kalilauge.

Werden fettaromatische Ketone intensiv mit Aetzkali behandelt, so tritt Spaltung ein; sie erfolgt beim Acetophenon zwischen der Carbonylgruppe und dem aliphatischen Rest $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$. Es bildet sich Methan und Benzoesäure. Leichter tritt diese Spaltung ein bei Acetophenonen, die negative Substituenten, wie Chlor, in der Seitenkette enthalten, so z. B. beim Dichloracetophenon, $C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl_2$.

Anders bei der Phosphorsäure. Erfolgt hier die Spaltung, so tritt sie ein zwischen dem Benzolkern und der Carbonylgruppe:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$; es bildet sich eine Fettsäure und ein aromatischer Kohlenwasserstoff.

In dem einen Falle verhält sich also Acetophenon, wie benzoylirtes Methan, im anderen Falle wie acetylirtes Benzol.

Durch die Verseifung mit Phosphorsäure ist ein Mittel gegeben, aus aromatischen Ketonen die Benzolkohlenwasserstoffe direct zu erhalten, denn die Verseifung durch Kali oder die Oxydation führt nur bis zu der aromatischen Säure, aus der durch Destillation mit Natronkalk die Kohlensäure noch abzuspalten ist. Andernfalls liefert sie vortreffliche Ausbeuten, und da die Ketone leicht rein erhalten werden können, eignet sich die Methode besonders zur Darstellung reiner Kohlenwasserstoffe.

Aus dem gut krystallisirenden Diacetomesitylen, dem Diacetodürol und Diacetoisodürol, dem Diacetotriäthylbenzol konnten daher leicht Mesitylen, Dürol und Isodürol, sowie Triäthylbenzol in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Beim Diacetomesitylen und Dipropionydürol ist die Spaltung innerhalb einer halben Stunde eine vollkommene. Beim Acetotriäthylbenzol mußte längere Zeit erhitzt werden. Die Wirkung der Phosphorsäure kann nicht durch jene der Kalilauge ersetzt werden. Es wurden Parallelversuche darüber angestellt. Hierbei zeigte sich, dass die Ketone: Dipropionydürol, Acetyldürol, Diacetylmesitylen selbst nach 8-stündigem Kochen mit Kalilauge (2 Theile KOH auf 3 Theile H_2O) so gut wie garnicht angegriffen waren.

Je 2 g dieser Ketone wurden mit 10 g Kalilauge 8 Stunden unter Rückfluss gekocht, alsdann mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene feste Keton abfiltrirt.

Die alkalischen Laugen wurden angesäuert und ausgeäthert. Es liess darin sich keine Spur einer organischen Säure nachweisen.

Concentrirte Schwefelsäure (von 90 pCt.) löst Diacetyldurol und Dipropionyldurol beim Erwärmen unter schwacher Gelbfärbung auf. Erhitzt man stärker, so tritt Schwärzung ein und das Keton wird zerstört. Verdünnte Schwefelsäure wirkt beim Kochen nicht ein.

In der Reihe des Thiophens¹⁾ ist dagegen die Abspaltbarkeit des Ketonrestes durch Schwefelsäure wiederholt beobachtet worden.

In Betreff der fettaromatischen Ketone liegen einige vereinzelte Fälle vor, bei denen durch Einwirkung von Schwefelsäure bei höherer Temperatur unter Zerstörung des Ketonrestes Sulfosäuren des Benzols²⁾ gebildet wurden.

Da die Abspaltbarkeit des Ketonrestes in der Reihe des Mesitylens so leicht stattfindet, lässt sich auch die von Weyl³⁾ gemachte Beobachtung leicht verstehen, dass sich bei Mesitylketonen der Ketonrest leicht durch einen anderen Säurerest »verdrängen« lässt.

Aus Acetylmesitylen erhielt Weyl beim Behandeln mit Aluminiumchlorid und einem Ueberschuss von Propionylchlorid Dipropionylmesitylen und umgekehrt aus Propionylmesitylen mit Acetylchlorid Diacetylmesitylen.

Diese »Verdrängung« beruht auf der Abspaltung des ursprünglichen Säurerestes unter Rückbildung von Mesitylen, das nun seinerseits mit dem im Ueberschuss angewandten, neuen Säurechlorid (4-fache Menge des sich abspaltenden Chlorides) reagirt.

Das Mesitylen vereinigt sich eben mit der im Ueberschuss vorhandenen reagirenden Substanz, eine Voraussetzung, die der Versuch bestätigte:

5 g Mesitylen wurden mit 5 g Butyrylchlorid und 15 g Acetylchlorid versetzt, 25 g Petroläther hinzugefügt und 10 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach der Verarbeitung des Reactionsproductes in der üblichen Weise resultirten 5.1 g reines Acetomesitylen. Butyrylmesitylen war nicht gebildet worden.

Wie bereits erwähnt, tritt die Spaltung fettaromatischer Ketone nicht immer ein, sondern es zeigten sich gewisse Regelmässigkeiten in dem Verhalten der Ketone, die besonders deutlich zu Tage traten, als der Verlauf der Reaction zeitlich verfolgt wurde.

Die Verseifung wurde in der Weise ausgeführt, dass 10 g des Ketones mit 60 g syrupöser Phosphorsäure 8 Stunden unter Rückfluss gekocht wurden. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der gebildete Kohlenwasserstoff mit Dampf abdestillirt.

¹⁾ Diese Berichte 19, 678.

²⁾ Diese Berichte 19, 2624.

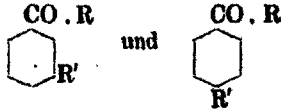
³⁾ Dissertation Heidelberg 1898.

Dabei ergab sich Folgendes:
Ketone vom Typus



wie das Acetyl-, Propionyl- und Butyryl-Benzol wurden nicht gespalten.

Ebenso indifferent verhielten sich Ketone, die in *m*- oder in *p*-Stellung zum Ketonrest Alkyle enthielten:



wie das *m*-Aceto- und *p*-Aceto-Toluol, sowie *p*-Propionyläthylbenzol.

Dagegen wurden solche Ketone gespalten, die in Orthostellung oder in Di-Orthostellung Alkyle enthielten: die

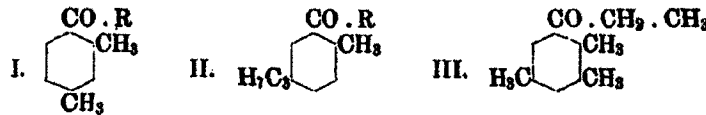
Ketone vom Typus



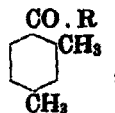
waren unter den Versuchsbedingungen in 8 Stunden zu 20–30 pCt. gespalten, während solche, deren Di-Orthostellung besetzt ist, in dieser Zeit vollkommen (100 pCt.) gespalten wurden:



Die Anwesenheit einer weiteren Anzahl Alkyle, sowie die Natur des aliphatischen Ketonrestes ist ohne bemerkenswerthen Einfluss auf den Verlauf der Reaction: Aceto-*m*-Xylol (I) liefert dieselbe Ausbeute an Kohlenwasserstoff, wie das Aceto-*p*-Cymol (II) und das Aceto-*p*-Xylol. Und ihnen reiht sich das Propionylpsendocumol (III) an.



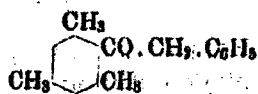
Indifferent wie das *m*- und *p*-Acetotoluol verhält sich andererseits, das Aceto-*o*-Xylol:



dessen Alkyle in *m*- und in *p*-Stellung zum Ketonreste orientirt sind.

Dagegen werden Aceto- und Diaceto-Mesitylen, Diaceto-durol, Dipropionyldurol, Acetotriäthyl- und Propionyl-pentaäthyl-Benzol vollkommen gespalten: allen diesen Ketonen ist die Diorthostellung gemeinsam.

Dahin gehört auch das Verhalten eines Trimethyldesoxybenzoins der Formel:



das synthetisch erhalten wurde.

Während Desoxybenzoïn, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Phosphorsäure beim Kochen nicht verändert wird, wird das *s*-Trimethyldesoxybenzoïn leicht und vollständig in Mesitylen und Phenyllessigsäure zerspalten.

Aus diesen experimentellen Daten geht hervor, dass es sich bei der Verseifung der Ketone durch Phosphorsäure nicht um die Anzahl und die Natur der substituierenden Säurereste und Alkyle handelt, sondern um die Anordnung derselben im Molekül.

Wir zögern daher nicht, die obigen Erscheinungen auf dieselben Gründe zurückzuführen, die von Victor Meyer für das Zustandekommen der Ester und Oxime geltend gemacht worden sind, d. h. die Abspaltung des Ketonrestes als einen Vorgang zu betrachten, der durch räumliche Verhältnisse bedingt ist.

Von entscheidender Bedeutung für diese Frage würde das Verhalten des Ketons,



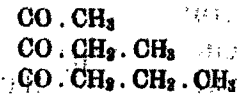
sein, dessen Untersuchung noch aussteht.

Das Keton kann mit Sicherheit nur aus der *o-o*-Dimethylbenzoesäure und Zinkmethyl nach der Methode von Freund erhalten werden. Die Synthese desselben ist bisher an der Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmateriales gescheitert. Da mir jedoch durch die Güte der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin jetzt grössere Mengen des benachbarten Xylidins (1, 3, 2) zur Verfügung stehen, so wird sich die Synthese desselben realisieren lassen.

Nach den Untersuchungen Victor Meyer's über die räumliche Wirkung der Substituenten auf die Esterbildung ist anzunehmen, dass auch die Abspaltbarkeit des Ketonrestes abhängen wird von der relativen Raumerfüllung der beiden Nachbarn: insofern als die sterische

Wirkung der Methylgruppe $\text{CH}_3 = 15$ kleiner ist, als etwa die des Broms $\text{Br} = 80$.

Nicht abhängig ist sie von der Atomsahl der Alkyle und des Ketonrestes selbst, da bei diesen nur das erste, direct an den Benzolkern gebundene Kohlenstoffatom sterisch wirkt, wie aus dem gleichartigen Verhalten der Gruppen

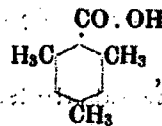


bei der Spaltung hervorgeht. Ebenso wirken stereochemisch die kleinen aliphatischen Alkoholradicale OH_3 genau so wie die atomreicheren C_2H_5 . Acetomesitylen und Acetotriäthylbenzol zeigen die gleiche Spaltbarkeit.

Als eine notwendige Folgerung ergibt sich weiter, dass auch solche Verbindungen durch Phosphorsäure leicht spaltbar sein werden, welche die Carbonylgruppe in Verbindung mit einem andern Element als Kohlenstoff enthalten, etwa in Verbindung mit Wasserstoff, den Halogenen oder der Hydroxylgruppe.

Derartige Verbindungen sind aber in erster Linie die Aldehyde und Carbonsäuren, wobei die Atomgruppierung $-\text{CO} \cdot \text{Cl}$ nicht der Untersuchung bedarf, da sie den Säurechloriden entspricht, deren Verhalten sich mit demjenigen der Säuren selbst decken würde.

In der That hat das Verhalten der Mesitylencarbonensäure,



diese Forderung durchaus bestätigt.

3,2 g reiner Mesitylencarbonensäure wurden mit der 6-fachen Menge Phosphorsäure 10 Minuten unter Rückfluss gekocht. Es trat nach dem Schmelzen der Carbonensäure bei ca. 160° lebhaft Kohlensäureabspaltung ein, die leicht durch Barytwasser erkannt werden konnte.

Bei weiterem Erhitzen sublimirte ein Theil der Säure in das Kühlrohr, wurde aber durch das sich abspaltende Mesitylen gelöst, sodass die Krystalle nach kurzer Zeit aufgezehrt waren.

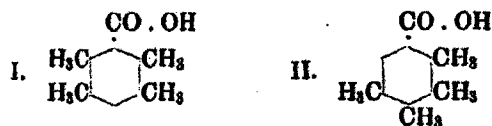
Es wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und destillirt.

Die Ausbeute an reinem, über Natrium destillirtem Mesitylen betrug 1,3 g \approx ca. 50 pCt. der Theorie.

Der Versuch wurde mit der gleichen Menge wiederholt, die Zeit auf 4 Stunden ausgedehnt.

Die Ausbeute betrug nunmehr 1,7 g reines Mesitylen statt 2,4 g der Theorie, neben etwas unveränderter Mesitylencarbonensäure.

Aehnlich wie die Phosphorsäure wirkt die Salzsäure, besonders leicht aber Jodwasserstoffsäure, Sdp. 127°, ein. Durch diese wird Mesitylencarbonsäure schon bei 140° (im Xyldampfe) vollkommen gespalten; ebenso verhält sich die Duroicarbonsäure (I), die bei 160° in Kohlensäure und DuroI zerfällt. Dagegen bleibt die Phenitolicarbonsäure (II)



unter denselben Bedingungen unverändert.

Diese Beobachtungen regen zum Studium der aromatischen Carbonsäuren in Bezug auf die Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe an.

Von der Pentamethylbenzoesäure¹⁾ wird angegeben, dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Pentamethylbenzol und Kohlensäure zerfällt.

Die Ketone der Benzophenongruppe werden durch Phosphorsäure anscheinend schwerer gespalten.

Benzoyl-*m*-Xylol lieferte nach 8 Stunden 20 pCt. des Kohlenwasserstoffes; Benzoylmesitylen und Benzoyltriäthylbenzol dagegen in derselben Zeit 30 pCt.

Dieselbe Spaltung wird durch Schwefelsäure oder schmelzendes Kali hervorgerufen, wobei im ersten Falle die Sulfosäure des Kohlenwasserstoffes entsteht²⁾, im andern Mesitylen und Benzoesäure.

I. Ketone ohne substituierende Alkyle.

Acetophenon. 20 g Acetophenon wurden mit 120 g Phosphorsäure 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde mit Wasser versetzt und das Product mit Dampf destillirt. Benzol konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen trat etwas Benzoesäure als Verseifungsproduct auf. Zurückgewonnen wurden 18 g reines Acetophenon.

In Bezug auf die Phosphorsäureverbindung des Acetophenons ist nachzutragen, dass dieselbe schon durch Anilin in ätherischer Lösung zersetzt wird.

Als eine ätherische Lösung der Doppelverbindung mit einer ätherischen Lösung von Anilin zusammen gebracht wurde, schied sich ein Krystallbrei ab, der nach dem Auswaschen mit Aether bei 180° schmolz und in Wasser leicht löslich war. Er erwies sich als Anilinphosphat:

¹⁾ Diese Berichte 22, 1221.

²⁾ Diese Berichte 19, 2879; Journ. f. prakt. Chem. (2) 35, 488.

0.8023 g Sbst.: 0.1201 g $Mg_3P_2O_7$.

0.4021 g Sbst.: 0.1589 g $Mg_3P_2O_7$.

$H_3PO_4 + (NH_4C_6H_5)_2$. Ber. P 10.9.

Gef. » 11.06, 11.05.

Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Phosphorsäure mit Anilin entstand dasselbe Product. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln.

Die Doppelverbindung von Arsensäure mit Acetophenon bildet sich leicht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Arsensäure mit Acetophenon und Verdunsten der Lösung im Vacuum. Die gebildeten Krystalle wurden auf Thon abgepresst, mit wasserfreiem Benzol gewaschen und analysirt.

0.5198 g Sbst.: 0.2422 g $Mg_3As_2O_7$.

0.618 g Sbst.: 0.2919 g $Mg_3As_2O_7$.

0.3021 g Sbst.: 0.1882 g $Mg_3As_2O_7$.

0.4011 g Sbst.: 0.1828 g $Mg_3As_2O_7$.

$2C_6H_5.CO.CH_3 + As_2O_5$. Ber. 19.6. Gef. 22.5, 23.0, 22.1, 22.0.

Trotz vieler Versuche konnten keine stimmenden Zahlen erhalten werden. Die Substanz ist daher trotz ihres constanten Schmelzpunktes 96° wahrscheinlich nicht einheitlicher Natur. Die Doppelverbindung entsteht ferner leicht beim Auflösen von fester Arsensäure in Acetophenon oder beim Versetzen syrupöser Arsensäure mit Acetophenon.

Propionylbenzol.

Das Propionylbenzol wurde beim Kochen mit Phosphorsäure ebenfalls nicht zersetzt.

Ebenso verhielt sich das

Butyrylbenzol.

Dasselbe wurde aus Butyrylchlorid und Benzol¹⁾ erhalten. Sdp. 112° bei 14 mm. 9 g desselben wurden mit 54 g Phosphorsäure 8 Stdn. gekocht und das Product mit Dampf destillirt.

Es wurden 7.5 g des Ketons zurückerhalten. Eine geringe Menge war verharzt. Benzol hatte sich nicht gebildet.

II. Ketone mit *p*-Substituenten.

p-Acetotoluol.

Dasselbe wurde aus Toluol und Acetylchlorid gewonnen. Es destillirte bei 116° unter 23 mm Druck, bei 219° unter gewöhnlichem Druck. Mit Phosphorsäure bildet es eine gut krystallisirende Doppelverbindung. Dieselbe schmilzt bei 90° .

0.2101 g Sbst.: 0.1011 g $Mg_3P_2O_7$.

$C_9H_{10}O.PO_4H_3$. Ber. P 13.36. Gef. 13.4.

Beim Kochen mit Phosphorsäure blieb das Keton unverändert.

¹⁾ Ann. d. Chem. [5] 26, 467.

p-Acetoäthylbenzol.

12 g Aethylbenzol wurden mit 15 g Acetylchlorid und 50 g Petroläther gemischt und alsdann 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, das Product mit Eis versetzt und in der üblichen Weise verarbeitet.

Es wurden 12 g des Ketons erhalten, das bei 23 mm bei 130° übergang bei gewöhnlichem Druck bei 236° sott. Das spec. Gewicht betrug 0.991 $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$.

Von Behäl¹⁾ ist dasselbe Keton auf complicirtem Wege erhalten worden.

Die Doppelverbindung mit Phosphorsäure entsteht langsam und zeichnet sich durch grosse Zerfliesslichkeit aus. Der Schmelzpunkt konnte daher nicht genau bestimmt werden. Er liegt bei ca. 80°.

0.8991 g Sbst.: 0.1845 g Mg₂P₂O₇.
C₁₀H₁₄O · H₃PO₄. Ber. P 12.6. Gef. P 12.9.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäure tritt keine Spaltung des Ketons ein.

p-Propionyläthylbenzol.

15 g Aethylbenzol wurden mit 20 g Propionylchlorid und 50 g Ligroin versetzt, und 25 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 3 Stdn. wurde das Product auf Eis gegossen und verarbeitet.

Es gingen 16 g eines farblosen Oeles bei 150° und 34 mm Druck über.

0.1317 g Sbst.: 0.3927 g CO₂, 0.1013 g H₂O.
0.1668 g Sbst.: 0.4991 g CO₂, 0.1308 g H₂O.
C₁₁H₁₆O. Ber. C 81.48, H 8.64.
Gef. » 81.32, 81.6, » 8.55, 8.72.

Das Keton ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von intensiv süslichem Geruch. Spec. Gewicht 0.986 $\frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}$. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 246°. Beim Kochen mit Phosphorsäure wird das Keton nicht gespalten.

Das Oxim bildet sich beim Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Bicarbonat.

Es bildet grosse, rhombische Tafeln beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Ligroin. Dieselben schmelzen bei 58—59°.

C₁₁H₁₅ON. Ber. N 7.9. Gef. 8.2.

¹⁾ Bl. [3] 9, 705.

Die Aether der Oxyketone verbinden sich ebenfalls mit Phosphorsäure. Beim Erhitzen spalten sie, im Gegensatz zu den alkylierten Ketonen, den Ketonrest ab.

Dahin gehören das: *p*-Acetoanisol.

Dasselbe wurde aus Anisol und Acetylchlorid¹⁾ erhalten und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Es siedet unter 26 mm bei 152–154°, unter gewöhnlichem Druck bei 256°.

1.6 g des Ketons wurden mit 1 g syrupscher Phosphorsäure schwach erwärmt. Es trat Auflösung ein und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse. Dieselbe wurde mit Aether zerrieben und auf Thon abgepresst. Der Schmelzpunkt lag bei 86°. An der Luft ist die Doppelverbindung ziemlich beständig, durch Kochen mit Wasser wird sie völlig zersetzt.

0.2894 g Sbst.: 0.181 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_8H_{10}O_3 \cdot H_3PO_4$. Ber. P 12.5. Gef. P 12.6.

8 g Acetoanisol lieferten beim Kochen mit 50 g Phosphorsäure in 4 Stdn. 40 pCt. Anisol, in 10 Stdn. 70 pCt. des Spaltungsproductes (4 g reines Anisol).

Das *p*-Acetophenol²⁾ bildet eine gut krystallisierende Doppelverbindung vom Schmp. 81°.

0.1821 g Sbst.: 0.0784 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{10}H_{12}O_3 \cdot H_3PO_4$. Ber. P 11.8. Gef. P 12.0.

Das *p*-Propionylanisol³⁾ verbindet sich nicht mit Phosphorsäure.

Kocht man es damit, so wird die Propionylgruppe abgespalten.

10 g Propionylanisol lieferten beim Kochen mit 60 g Phosphorsäure in 8 Stdn. 2.7 g reines, über Natrium destillirtes Anisol.

III. Ketone mit *m*-Substituenten.

m-Acetotoluol.

Dieses Keton soll unter bestimmten Bedingungen bei der Friedel-Craft'schen Reaction neben der *o*- und *p*-Verbindung entstehen⁴⁾. Ausserdem ist es von Buchka⁵⁾ aus der *m*-Toluylsäure über das Calciumsalz erhalten worden.

Wir haben es aus *m*-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl nach der Methode von Freund⁶⁾ bereitet.

Die *m*-Toluylsäure wurde von Kahlbaum bezogen und zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1202.

²⁾ Diese Berichte 23, 1203.

³⁾ Diese Berichte 23, 1203.

⁴⁾ Bl. 42, 95.

⁵⁾ Diese Berichte 20, 1766.

⁶⁾ Diese Berichte 20, 1766.

m-Toluylsäurechlorid.

15 g Toluylsäure wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und langsam 25 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Alsdann wurde auf dem Wasserbade noch $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung im Vacuum fractionirt.

Es destillirten unter 38 mm Druck bei 120° 12 g des Säurechlorides über als farbloses Oel, das ein spec. Gew. von $1.173 \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$ besass.

Darstellung des Ketons. •

12 g Toluylsäurechlorid wurden in Portionen von ca. 2 g in 20 g mit Eis gekühltes Zinkmethyl eingetragen. Nach jeder Zugabe wurde etwas erwärmt, dann wieder abgekühlt, eine neue Portion Chlorid zugefügt und so fort, bis das gesammte Chlorid in Reaction getreten war. Auf diese Weise war es möglich, die Reaction in die Gewalt zu bekommen und eine einigermaassen gute Ausbeute zu erhalten.

Das Reactionsproduct wurde nunmehr mit Aether verdünnt, mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, dann der Aether verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt.

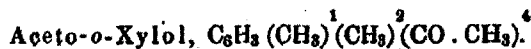
Bei 16 mm ging von $107-113^{\circ}$ eine Fraction über, eine zweite bei 15 mm von $152-155^{\circ}$.

Die letztere erstarrte rasch und erwies sich als Toluylsäure. Die erste Fraction wurde mit etwas Kalilauge gewaschen und destillirt.

Sie lieferte das reine Keton vom Siedepunkte 220° und einem spec. Gew. $0.936 \frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}$.

Die Ausbeute an Keton betrug nur ca. 2 g.

4 g des Ketons wurden mit 24 g Phosphorsäure 8 Stunden gekocht. Toluol wurde als Spaltungsproduct nicht erhalten.



Dieses Keton gehört ebenfalls in diese Kategorie. Es enthält einen Substituenten in *p*- und einen in *m*-Stellung. Beide Stellungen beeinflussen die Abspaltbarkeit des Ketonrestes nicht.

Es konnte leicht aus *o*-Xylol¹⁾ und Acetylchlorid erhalten werden. Mit Phosphorsäure bildet es eine Doppelverbindung vom Schmp. 97° .

0.2012 g Sbst.: 0.091 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$. Ber. P 12.7. Gef. P 12.7.

Erhitzt man das Keton mit Phosphorsäure, so tritt in geringem Umfange Verharzung ein. Xylol bildet sich jedoch nicht.

¹⁾Journ. f. prakt. Chem. (2) 41, 409.

IV. Ketone mit Ortho-Substituenten.
o-Aceto-toluol.

Das Keton wurde aus reiner o-Toluylsäure bereitet.

Chlorid der Ortho-Toluylsäure.

40 g Toluylsäure wurden in 100 cem Chloroform gelöst und dazu ein Ueberschuss von 70 g Phosphorpentachlorid gegeben. Das Ganze wurde auf dem Wasserbade eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Es wurde darauf ein Theil des Chloroforms abdestillirt und nach dem Erkalten die klare Lösung von dem ausgeschiedenen Pentachlorid abgegossen und im Vacuum fractionirt. Bei 29 mm Druck ging das Chlorid von 110—111° über. Ausbeute ca. 12 g. Bei weiterem Erhitzen destillirte als Hauptproduct eine Substanz vom Siedepunkte 220—221° bei 18 mm, die zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Es waren ungefähr 20 g.

Aus Ligroin krystallisirte die Verbindung in grossen, glasglänzenden Krystallen vom Schmp. 39°. Sie erwies sich als identisch mit dem von Racine¹⁾ dargestellten Anhydrid der Orthotoluylsäure. Racine erhielt es durch Behandlung der Säure mit Phosphoroxychlorid, giebt als Schmp. 36—38° an und erwähnt noch, dass es oberhalb 325° unzersetzt siedet.

Das Anhydrid konnte durch Kochen mit einer Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid in das Säurechlorid umgewandelt werden.

20 g Anhydrid wurden mit 35 g Phosphorpentachlorid und 20 g Trichlorid eine Stunde unter Rückfluss gekocht und das Product ohne Weiteres im Vacuum fractionirt. Das Chlorid destillirte bei 21 mm von 100—102°.

Darstellung des Ketons.

18 g Orthotoluylochlofid wurden allmählich zu 30 g Zinkmethyl gegeben. Das Zinkmethyl befand sich in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war. Zuerst wurde das Zinkmethyl auf 0° abgekühlt. Nachdem ungefähr 2 g Chlorid hinzuge-tröpfelt waren, wurde das Kühlbad entfernt und statt dessen ein heisses Wasserbad unter den Kolben gehalten, bis der Inhalt zu sieden begann. Hierauf wurde wieder abgekühlt, 2 g Chlorid zutröpfeln lassen und von Neuem erwärmt. Nachdem auf diese Weise die 18 g hinzugefügt waren, wurde noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbad gekocht, mit Aether aufgenommen, gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt. Zwischen 100—110° und 29 mm Druck ging ein farbloses Destillat über. Es wurde mit Kalilauge erwärmt, um etwa vorhandenes Chlorid zu zerstören, und dann unter gewöhnlichem Druck destillirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 74.

Zwischen 212° und 214° ging das reine Keton über; die Hauptmasse bei 213° (corr. 216°). Spec. G_w: 1.026 ($\frac{20^\circ}{4^\circ}$).

0.1811 g Sbst.: 0.3860 g CO₂ und 0.0885 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.6, H 7.46. Gef. C 80.3, H 7.5.

5 g *o*-Acetotoluol wurden mit 30 g Phosphorsäure 8 Stunden gekocht. Es wurden 0.8 g Toluol erhalten, was einer Ausbeute von 30 pCt. entspricht.

Aceto-*p*-xylol.

Ueber die Phosphorsäureverbindung dieses Ketons sowie die Spaltbarkeit desselben ist bereits von Allendorff¹⁾ berichtet worden.

Aceto-*m*-xylol.

Es wurde aus *m*-Xylol²⁾ und Acetylchlorid dargestellt und durch Destillation im Vacuum rein erhalten. Sdp. 125° bei 18 mm.

Die Phosphorsäureverbindung schmilzt bei 104–105°, ist leicht löslich in Aether und zerfließt an der Luft langsam.

0.8588 g Sbst.: 0.163 g Mg₂P₂O₇.

C₁₀H₁₂O · H₃PO₄. Ber. P 12.6. Gef. P 12.6.

27 g Aceto-*m*-xylol lieferten nach 8-stündigem Kochen mit Phosphorsäure 9 g reines *m*-Xylol = 50 pCt. der Theorie.

Diaceto-*m*-xylol.

Dasselbe wurde nach der Vorschrift Victor Meyer's³⁾ aus *m*-Xylol dargestellt. Der Schmelzpunkt des Ketons lag bei 110°.

Mit Phosphorsäure verbindet es sich beim Erwärmen leicht. Der Schmelzpunkt des Productes lag etwas niedriger, bei 109°. An der Luft ist die Verbindung beständig, in Aether wenig löslich.

0.0742 g Sbst.: 0.029 g Mg₂P₂O₇.

C₁₂H₁₄O₂ · H₃PO₄. Ber. P 10.76. Gef. P 10.88.

Interessant ist es, dass das Keton sich nur mit 1 Mol. der Säure verbindet.

Dagegen bildet das

p-Diacetylbenzol⁴⁾

in normaler Weise ein recht beständiges Additionsproduct, das sich erst nach längerem Kochen mit Wasser zersetzt. Es schmilzt bei 156°.

0.0446 g Sbst.: 0.0279 g Mg₂P₂O₇.

C₁₀H₁₀O₂ · 2H₃PO₄. Ber. P 17.32. Gef. P 17.42.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1298.

²⁾ Diese Berichte 19, 280.

³⁾ Diese Berichte 29, 2567.

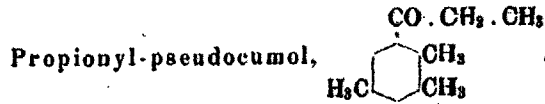
⁴⁾ Diese Berichte 27, 2527.

Aceto-*p*-cymol.

Es wurde nach der Vorschrift von Claus¹⁾ erhalten.

Im Vacuum siedet es bei 37 mm zwischen 141—145°, die Hauptmenge bei 142°. Bei gewöhnlichem Druck destillierte es bei 244°. Das spec. Gewicht wurde zu 0.956 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ gefunden.

14 g des Ketons gaben in 8 Stunden 4 g reines Cymol, was einer Ausbeute von 40 pCt. entspricht.



25 g Pseudocumol wurden mit 30 g Propionylchlorid und 100 g Petroläther gemischt und 30 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einigen Stunden wurde das Product mit Eis zersetzt und nach sorgfältiger Reinigung im Vacuum destilliert. Der Siedepunkt des Ketons lag bei 154° unter 29 mm, unter gewöhnlichem Druck bei 257°. Die Ausbeute betrug 22 g. Specif. Gew. = 0.985 $\left(\frac{18^\circ}{4^\circ}\right)$.

0.2112 g Sbst.: 0.6311 g CO₂, 0.1780 g H₂O.

0.181 g Sbst.: 0.5409 g CO₂, 0.1482 g H₂O.

C₁₂H₁₆O. Ber. C 81.82, H 9.09.
Gef. » 81.6, 81.5, » 9.1, 9.09.

Das Keton verbindet sich nach längerem Stehen mit Phosphorsäure zu einer recht beständigen Doppelverbindung vom Schmp. 87°.

0.2922 g Sbst.: 0.1181 g Mg₃P₂O₇.

C₁₂H₁₆O · H₃PO₄. Ber. P 11.81. Gef. P 11.22.

20 g des Ketons wurden mit 100 g Orthophosphorsäure 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Es wurden dabei 5.2 g Pseudocumol = 40 pCt. erhalten.

Als das Keton 32 Stunden gekocht wurde, stieg die Ausbeute an Kohlenwasserstoff nur auf 50 pCt.

V. Ketone mit di-ortho-Substituenten.

Die Ketone dieser Gruppe verbinden sich nicht mit Phosphorsäure, werden jedoch beim Erwärmen damit vollkommen in Kohlenwasserstoff und Säurerest gespalten.

10 g Diacetomesitylen lieferten mit 60 g Phosphorsäure in 6 Stunden 5 g reines Mesitylen.

Dasselbe Verhalten zeigten das Diacetyldurol und Dipropionyl-durol, die schon im Verlauf einer Stunde vollkommen gespalten wurden.

¹⁾ Diese Berichte 19, 232.

Diaceto-triäthylbenzol¹⁾

Rohe *s*-Triäthylbenzol wurde nach der von Gattermann¹⁾ verbesserten Methode von Balsohn aus Benzol und Äthylen dargestellt. Es wurde alsdann mittels Acetylchlorid in das gut krystallisierende Diketon²⁾ übergeführt.

5 g desselben lieferten nach 6-stündigem Kochen mit Phosphorsäure 2.5 g reines Triäthylbenzol.

Das Triäthylbenzol wurde über Natrium destilliert und zeigte dann den Sdp. 212° (corr. 217°). Specif. Gew. $\left(\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}}\right) = 0.8633$.

Propionylpentaäthylbenzol.

10 g Pentaäthylbenzol wurden mit 10 g Propionylchlorid und 30 g Petroläther versetzt und 10 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde noch kurze Zeit erwärmt, das Product mit Eis zersetzt und im Vacuum destilliert. Sdp. 179—180° bei 19 mm. Die Fraction erstarrte und zeigte, aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmp. 70—71°.

0.1421 g Sbst.: 0.4331 g CO₂, 0.1419 g H₂O.

0.2011 g Sbst.: 0.6157 g CO₂, 0.1991 g H₂O.

C₁₉H₃₀O. Ber. C 83.2, H 10.9.

Gef. » 83.5, 83.5, » 11.0, 11.0.

Beim Kochen mit Phosphorsäure wird es quantitativ in Pentaäthylbenzol und Propionsäure gespalten.

s-Trimethyl-desoxybenzoin, C₆H₂(CH₃)₃.CO.CH₂.C₆H₅.

8 g Mesitylen wurden mit 12 g Phenyllessigsäurechlorid und 40 g Petroläther versetzt und 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaction wurde noch $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach Zersetzung des Reactionsproductes mit Eis und Waschen der ätherischen Lösung mit Salzsäure und dann mit Kalilauge wurde das rückständige Oel im Vacuum destilliert. Bei 204° und 21 mm Druck ging ein schwach gelblich gefärbtes Oel über vom spec. Gewicht 1.046 $\left(\frac{18^{\circ}}{4^{\circ}}\right)$.

Das Product erstarrte nach einiger Zeit und krystallisierte aus Ligroin beim Verdunsten in farblosen Nadeln, die unterhalb 30° schmolzen.

0.1375 g Sbst.: 0.4829 g CO₂, 0.0941 g H₂O.

0.155 g Sbst.: 0.487 g, 0.1046 g.

C₁₇H₁₈O. Ber. C 85.7, H 7.56.

Gef. » 85.8, 85.7, » 7.6, 7.5.

Das Keton wird durch Phosphorsäure vollkommen gespalten.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1122.

²⁾ Diese Berichte 32, 1125.

VI. Gruppe des Benzophenons.

Die Ketone dieser Reihe verbinden sich nicht mit Phosphorsäure. Auch hat es den Anschein, als ob sie schwieriger gespalten würden.

Benzophenon wurde beim Kochen mit Phosphorsäure nicht verändert; ebenso indifferent erwies sich das *o*-Brombenzophenon. Im letzteren Falle wurde bei zwei Versuchen immer etwas *o*-Brombenzoesäure erhalten.

Dagegen wurde das Benzoyl-*m*-Xylol,



gespalten.

Dasselbe wurde nach der Vorschrift von Elbs¹⁾ dargestellt.
Sdp. 320°; spec. Gew. 1.071 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$.

22 g des Ketons lieferten mit der 6-fachen Menge Phosphorsäure nach 8-stündigem Kochen 3 g *m*-Xylol = 20 pCt. der Theorie.

Trimethylbenzophenon (Benzoylmesitylen).

10 g Benzoylmesitylen ergaben beim 6-stündigen Kochen mit 60 g Phosphorsäure 2 g reines Mesitylen.

Triäthylbenzophenon.

6 g rohes Triäthylbenzol, 10 g Benzoylchlorid in 30 g Petroläther gelöst, wurden mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt und das Reactionsproduct erwärmt. Nach der Zersetzung mit Eis wurde das resultirende Oel im Vacuum destillirt. Es siedet bei 40 mm von 210–220°, bei gewöhnlichem Druck bei 340° (uncorrigirt) und ist ein gelblich gefärbtes Oel vom spec. Gewicht 1.032 $\frac{20^\circ}{4^\circ}$. Die Ausbeute betrug 6 g.

0.192 g Sbst.: 0.604 g CO₂, 0.1451 g H₂O.

C₁₈H₂₂O. Ber. C 85.71, H 8.27.

Gef. » 85.8, » 8.39.

5 g des Ketons lieferten nach 6-stündigem Kochen mit 25 g Phosphorsäure 1 g Triäthylbenzol.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 469.

241. A. Michaelis und E. Köhler: Ueber eine neue Reihe von Betaïnen.

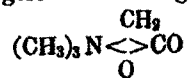
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 29. Mai.)

Das Triphenylphosphin verbindet sich bekanntlich (im Gegensatz zu dem ganz indifferenten Triphenylamin) leicht mit Alkyljodiden oder auch Benzylchlorid zu sehr gut charakterisirten Phosphonium-Jodiden oder -Chloriden. Wir haben nun gefunden, dass sich auch die Monohalogen-derivate der Ketone leicht mit dem genannten Phosphin vereinigen, indem z. B. mit Monochloraceton und mit Monobromacetophenon die Verbindungen $(C_6H_5)_3P < \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} \cdot CO \cdot CH_3$ und

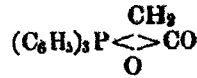
$(C_6H_5)_3P < \begin{matrix} CH_2 \\ Br \end{matrix} \cdot CO \cdot C_6H_5$ entstehen, welche feste, in Wasser schwer

lösliche, gut krystallisirende Körper darstellen. Dieselben verhalten sich jedoch durchaus verschieden von den eigentlichen Phosphoniumverbindungen. Während das Halogen bei diesen nur durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Silbersalzen ersetzbar ist, wird bei den von uns erhaltenen Körpern schon durch Alkali, ja auch ebenso leicht durch Alkalicarbonat das Hydroxyd gebildet. Letzteres von der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3P < \begin{matrix} CH_2 \\ OH \end{matrix} \cdot CO \cdot CH_3$ ist keine zerfliessliche,

alkalisch reagirende Substanz, wie die Phosphoniumhydroxyde, sondern ein gut krystallisirender, neutraler, in Wasser fast unlöslicher, in Aether löslicher Körper, der durch jede, nicht zu schwache Säure in das entsprechende Salz übergeht. Die Verbindung hat danach sowohl physikalisch wie chemisch grosse Aehnlichkeit mit einem Betaïn und wird auch am wahrscheinlichsten als solches aufzufassen sein. Die Betaïne bilden bekanntlich im freien Zustande viergliedrige, durch Sauerstoff geschlossene Ringe:



Betaïn

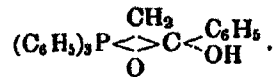
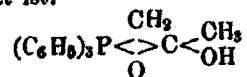


Triphenylphosphorbetaïn.

Denkt man sich in diesen Verbindungen das Carbonylsauerstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, so würde man erhalten:



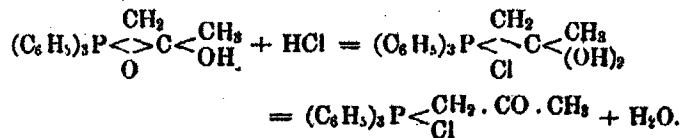
Hiervon leiten sich nun die vorliegenden Verbindungen so ab, dass eine der Hydroxylgruppen durch ein Methyl, Phenyl u. s. w. ersetzt ist:



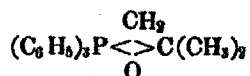
Es ist also in dem isomeren, vielleicht intermediär entstehenden Phosphoniumhydroxyd das Wasserstoffatom der am Phosphor gebundenen Hydroxylgruppe zu dem Ketonsauerstoff hinzugeetreten:



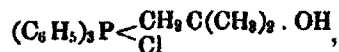
Bei der Salzbildung wird der Ring unter Addition von 1 Mol. Säure und Austritt von 1 Mol. Wasser wieder gesprengt:



Durch Ersatz der letzten Hydroxylgruppe in unserem Betaïn würde eine Verbindung von der Zusammensetzung



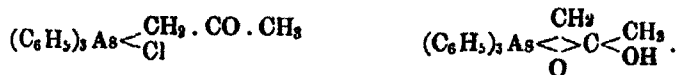
entstehen. Die Existenz eines solchen Ringes ist aber nicht wahrscheinlich, da die zugehörigen Salze, etwa



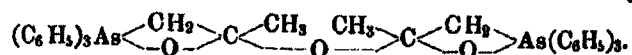
solche eines methylirten Cholins sein würden und die Choline wohl Hydroxyde, aber keine ringförmigen Anhydride bilden, wenigstens sind bis jetzt keine solchen dargestellt.

Ein Phosphorcholin, $(C_6H_5)_3P \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{<} \text{OH} \end{array}$, ist von Michaelis und v. Gimborn¹⁾ erhalten und bildet nach diesen ein wahres Phosphoniumhydroxyd.

Den von uns dargestellten Phosphorbetaïnen ganz entsprechende Körper lassen sich auch in der Arsenreihe z. B. vom Triphenylarsin²⁾ erhalten:



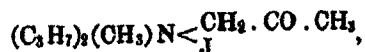
Letztere Verbindung bildet auch durch Erhitzen ein Anhydrid:



¹⁾ Diese Berichte 27, 272.

²⁾ Dieselben sind von Hrn. Weiss näher untersucht worden.

Dagegen konnten wir in der Stickstoffreihe derartige Körper bis jetzt nicht erhalten. Die Verbindungen der von R. Stoermer¹⁾ untersuchten Dialkylamidoacetone mit Jodalkylen, z. B.



werden von Natronlauge oder wässrigem Natriumcarbonat nicht verändert, verhalten sich also wie wahre Ammoniumverbindungen. Auch durch Einwirkung von Natronlauge auf die Verbindungen des Bromacetophenons mit Chinolin und Pyridin, welche von Bamberger²⁾ untersucht worden sind, scheinen betaïnartige Körper nach den vorliegenden Angaben nicht zu entstehen. Vielleicht würde die Einwirkung von Natriumcarbonat bessere Resultate ergeben.

Die von uns aufgefundenen, neuen Betaïne sollen im Folgenden mit Bezug auf ihren Ursprung als »Ketobetaïne« bezeichnet werden.

Experimenteller Theil.

Triphenylmethylphosphorketobetaïn.

Das salzsaure Salz, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wird erhalten,

indem molekulare Mengen von Triphenylphosphin und Monochloracetone etwa 45 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt werden. Das Triphenylphosphin geht dabei in Lösung, und es scheidet sich allmählich das salzsaure Betaïn in kleinen, warzenförmig angeordneten Krystallen ab. Nach dem Erkalten versetzt man mit Aether, wäscht das abgeschiedene weisse Pulver einigemal mit diesem aus und krystallisirt den Rückstand aus warmem Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser um.

0.1183 g Sbst.: 0.0479 g AgCl.

0.2971 g Sbst.: 0.0965 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{POCl}$. Ber. Cl 10.01, P 9.22.

Gef. » 10.00, » 9.07.

Das Salz krystallisirt beim Erkalten der alkoholisch-wässrigen Lösung in feinen Nadelchen aus, die in Wasser und warmem Alkohol leicht, in heissem Benzol etwas schwerer, in Aether unlöslich sind. Die Krystalle schmelzen unter Bräunung bei 237°.

Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so scheidet sich sofort ein gelbrother Niederschlag des Platindoppelsalzes, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} < \underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \text{PtCl}_4$, ab. Das-

¹⁾ R. Stoermer und O. Dzinski, diese Berichte 28, 2220. R. Stoermer und W. Pogge, das. 29, 866.

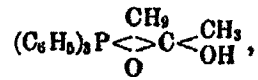
²⁾ Diese Berichte 20, 3338; vergl. das. 27, Ref. 510.

selbe krytallisirt aus mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol in fleischfarbenen Blättchen, die bei 198° unter Bräunung schmelzen.

0.1700 g Sbst.: 0.0816 g Pt.

$C_{19}H_{10}P_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.79 Gef. Pt 18.59.

Das freie Triphenylmethylphosphorketobetain,



fällt aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Natronlauge oder wässrigem Natriumcarbonat als weisser flockiger Niederschlag aus, welcher entweder mit Aether ausgeschüttelt oder vermittelt der Saugpumpe mit Wasser gewaschen und aus heissem verdünntem Alkohol umkrytallisirt wird.

0.1601 g Sbst.: 0.4895 g CO_2 , 0.0892 g H_2O .

$C_{11}H_{11}PO_2$. Ber. C 75.00, H 6.25.

Gef. » 74.86, » 6.18.

Das Betain krytallisirt besonders leicht und schön in glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 201° schmelzen. Es ist ein gegen Lakmusfarbstoff fast neutraler Körper, der in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Benzol, Aether ziemlich leicht löslich ist. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich als rasch erstarrendes Oel ab. Die Verbindung verhält sich also gegen Lösungsmittel ganz analog dem von Michaelis und v. Gimborn¹⁾ dargestellten Tri-

phenylphosphorbetain, $(C_6H_5)_3P \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{CO}$.

Durch Zusatz der entsprechenden Säuren werden leicht Salze gebildet.

Das bromwasserstoffsäure Salz, $(C_6H_5)_3P \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \end{array}$, wird durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu der alkoholischen Lösung des Betains, Verdampfen auf dem Wasserbade und wiederholtes Ausziehen des Rückstandes mit Wasser erhalten. Es bleibt dann rein zurück und kann aus wässrigem Alkohol umkrytallisirt werden. Schmp. 226°.

0.1558 g Sbst.: 0.0728 g AgBr.

$C_{21}H_{20}POBr$. Ber. Br 20.05. Gef. Br 19.94.

Das Pikrat, $(C_6H_5)_3P \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \end{array}$, fällt auf Zusatz von Pikrinsäurelösung zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes als gelber Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrytallisirt wird. (Ber. N 7.67, gef. 8.05.) Das Salz bildet citronengelbe Kryställchen, die bei 166° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 272.

Tetraphenylphosphorketobetain.

Wir gingen zur Darstellung dieses Betains vom Bromacetophenon aus, sodass wir zunächst

das bromwasserstoffsäure Salz, $(C_6H_5)_3P < \begin{matrix} CH_2 \\ Br \end{matrix} \cdot CO \cdot C_6H_5$,

erhielten, das man auch als Triphenylphenacylphosphoniumbromid bezeichnen kann. Erwärmt man molekulare Mengen von Triphenylphosphin und Bromacetophenon auf dem Wasserbade, so tritt bald Verflüssigung ein, dann bläht sich das Ganze auf und schliesslich erstarrt alles zu einer harzigen Masse. Diese wird wiederholt mit trockenem Aether zerrieben, sodass ein weisses, körniges Pulver entsteht, und letzteres in viel kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann das bromwasserstoffsäure Tetraphenylphosphorketobetain in feinen, farblosen Krystallen in reinem Zustande ab.

0.2380 g Sbst.: 0.0960 g AgBr.

$C_{26}H_{23}POBr$. Ber. Br 17.35. Gef. Br 17.16.

Das Salz schmilzt bei 273—274° und ist in Alkohol, sowie in viel heissem Wasser löslich, in Aether unlöslich.

Versetzt man die heisse wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge oder Natriumcarbonat, so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der, mit Wasser gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, das reine

Tetraphenylphosphorketobetain, $(C_6H_5)_3P < \begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$,

darstellt. Es bildet farblose Krystalle, die bei 183—184° schmelzen und in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether löslich sind.

0.1570 g Sbst.: 0.4505 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

0.2534 g Sbst.: 0.0668 g Mg₃P₂O₇.

$C_{26}H_{23}PO_2$. Ber. C 78.39, H 5.78, P 7.78.

Gef. » 78.25, » 5.66, » 7.84.

Die Salze dieses Betains können entweder aus diesem und der entsprechenden Säure oder auch aus dem Bromid dargestellt werden.

Das salzsaure Salz, $(C_6H_5)_3P < \begin{matrix} CH_2 \\ Cl \end{matrix} \cdot CO \cdot C_6H_5$, wurde durch Erhitzen der wässrigen Lösung des Bromides mit überschüssigem Chlorsilber erhalten. Man concentrirt entweder das Filtrat genügend, worauf beim Erkalten das Salz auskrystallisirt, oder man verdampft zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus warmem Alkohol um. Das Salz bildet feine Krystallnadeln, die bei 254—255° schmelzen und in Alkohol, sowie in heissem Wasser löslich sind.

0.2322 g Sbst.: 0.0779 g AgCl.

$C_{26}H_{23}POCl$. Ber. Cl 8.52. Gef. Cl 8.29.

Das jodwasserstoffsäure Salz, $(C_6H_5)_3P < \underset{J}{CH_2} \cdot CO \cdot C_6H_5$, wird am besten durch Zusatz von wässriger Jodwasserstoffsäure zu der alkoholischen Lösung des Betaïns erhalten, wobei sich das Salz in der Kälte sofort als hellgelber Niederschlag, oder bei Anwendung einer heissen, alkoholischen Lösung beim Erkalten in hellgelben, glänzenden Nadeln ausscheidet.

0.1269 g Sbst.: 0.0582 g AgJ.

$C_{76}H_{117}POJ$. Ber. J 25.00. Gef. J 24.78.

Das Salz schmilzt bei 256—257° unter Bräunung und ist in Alkohol, nicht in Wasser und in Aether löslich.

Das salpetersäure Salz, $(C_6H_5)_3P < \underset{NO_3}{CH_2} \cdot CO \cdot C_6H_5$, ist durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet und wird daher sowohl aus der wässrigen Lösung des Bromides wie Chlorides durch verdünnte Salpetersäure als krystallinischer Niederschlag gefällt. Derselbe wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser, am besten unter Zusatz von etwas Alkohol, umkrystallisirt.

0.1561 g Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{76}H_{117}PO_4N$. Ber. N 8.16. Gef. N 8.39.

Das Salz bildet feine, farblose Nadelchen, die bei 184—185° schmelzen und in Alkohol, in siedendem Benzol und in siedendem Wasser löslich sind.

Triphenyltolylphosphorketobetaïn.

Das salzsaure Salz dieses Betaïns, $(C_6H_5)_3P < \underset{Cl}{CH_2} \cdot CO \cdot C_7H_7$, wird leicht durch Erwärmen der molekularen Mengen von Triphenylphosphin und Monochlor-*p*-tolylmethylketon, *p*- $C_7H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$, erhalten. Aus dem anfangs verflüssigten Gemisch scheidet sich bald das Salz in weingelben Krystalldrüsen aus und wird, wie bei den Acetophenonderivaten angegeben, durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt.

0.2668 g Sbst.: 0.0879 g AgCl.

$C_{77}H_{114}POCl$. Ber. Cl 8.24. Gef. Cl 8.15.

Das in farblosen Nadeln krystallisirende Salz ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als die entsprechende Teträphenylverbindung und schmilzt bei 231°.

Versetzt man die Lösung desselben mit Platinchlorid, so erhält man einen gelbrothen Niederschlag des Platindoppelsalzes,

$((C_6H_5)_3P < \underset{Cl}{CH_2} \cdot CO \cdot C_7H_7)_2 PtCl_4$, das aus mit Salzsäure versetztem Alkohol in gelbrothen Nadeln krystallisirt (ber. Pt 16.22, gef. 16.13). Es schmilzt bei 211° unter Zersetzung und ist in Wasser unlöslich.

Das freie Triphenyl-*p*-tolylphosphorketobetaïn,
 $(C_6H_5)_3P \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C \\ \diagup OH \end{array} C_7H_7$, aus dem Chlorid vermittelt Natrium-
 carbonat in bekannter Weise erhalten, bildet seideglänzende Nadeln,
 die bei 181° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die
 beschriebenen Ketobetaïne zeigen.

0.1668 g Sbst.: 0.4807 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

0.3112 g Sbst.: 0.0804 g Mg₂P₂O₇.

C₂₇H₂₅PO₂. Ber. C 78.64, H 6.06, P 7.52.

Gef. » 78.59, » 6.00, » 7.21.

Das bromwasserstoffsäure und jodwasserstoffsäure
 Salz werden in bekannter Weise leicht erhalten und krystallisiren
 gut. Der Schmelzpunkt des ersteren Salzes liegt bei 261° (ber. Br
 16.85, gef. 16.74), der des letzteren bei 265° (ber. J 24.32, gef. 24.05).
 Das Nitrat ist auch hier schwer löslich und bildet feine, farblose
 Krystalle, die bei 183–184° schmelzen (ber. N 3.06, gef. 3.12).

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, Mai 1899.

242. Fr. Guichard: Ueber die Chlorphosphine der alpha- tischen Reihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 29. Mai.)

Während die Chlorphosphine der aromatischen Reihe von Michaelis¹⁾ und dessen Schülern sehr eingehend untersucht sind, waren bisher die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe wenig bekannt. A. Michaelis²⁾ stellte im Jahre 1880 das Aethyl- und das Isopropyl-Chlorphosphin dar, ohne jedoch diese Verbindungen näher zu untersuchen. Die Darstellung grösserer Mengen derselben war deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil diese Chlorphosphine nur durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Quecksilberalkyle erhalten werden und die Darstellung und Handhabung letzterer Verbindungen wegen ihrer Giftigkeit mit Gefahr verbunden ist.

Unter Anwendung der entsprechenden Vorsichtsmaassregeln ist es mir jedoch gelungen, ohne wesentliche Gesundheitsstörungen, ziemlich beträchtliche Mengen von Quecksilber-Aethyl, —-*n*-Propyl, —-*i*-Propyl, —-*i*-Butyl und —-*i*-Amyl darzustellen, sodass es mir möglich war, meine Absicht auszuführen, die aliphatischen Chlorphosphine einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 203, 193.

²⁾ Diese Berichte 13, 2174.

A. W. v. Hofmann hat in seinen klassischen Untersuchungen die primären, secundären und tertiären aliphatischen Phosphine kennen gelehrt, sowie die Chloride, Oxyde und Sulfide der letzteren und die Mono- und Di-alkylphosphinsäuren beschrieben. Durch die vorliegende Untersuchung habe ich diesen, von Hofmann beschriebenen Verbindungen (ausser den Chlorphosphinen selbst) noch die phosphinigen Säuren, die Tetrachlorphosphine, die Oxy- und Sulfo-Chlorphosphine, sowie eine Reihe von Derivaten dieser Körper hinzugefügt.

1. Die Monoalkyldichlorphosphine, $R \cdot PCl_2$.

Die Darstellung dieser Verbindungen geschah nach der von Michaelis angegebenen Methode durch Einwirkung von Quecksilberalkyl auf Phosphortrichlorid:



Die Reaction erfolgt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, bei der Aethylverbindung, wenn auch sehr unvollkommen, schon bei gewöhnlicher Temperatur, denn in den Röhren, in welchen das Quecksilberäthyl mit dem Phosphortrichlorid eingeschlossen war, schieden sich, auch ohne dass erhitzt wurde, ziemlich reichlich Krystallblätter von Aethylquecksilberchlorid aus.

Da diese Alkylquecksilberchloride durch ihre Flüchtigkeit sehr unangenehm sind, indem sie bei der Destillation immer theilweise mit übergehen und die Chlorphosphine verunreinigen, so wurden sie durch höheres Erhitzen zerstört, wobei Calomel und Kohlenwasserstoffe entstehen:



Theilweise bildet sich hierbei jedoch auch Sublimat, das deutlich neben Calomel in dem festen Rückstand nachgewiesen werden konnte. In diesem Fall wird die Umsetzung nach der Gleichung erfolgen:



Bei der Ausführung der Reaction schmolz ich in der Regel 20 g (ganz trocknes) Quecksilberalkyl und 60 g frisch destillirtes (salzsäurefreies) Phosphortrichlorid in ein Glasrohr ein, nur bei der Aethylverbindung wurden des hohen Druckes wegen 15 g Quecksilberäthyl und 45 g Phosphortrichlorid angewandt. Die Röhren wurden sechs Stunden lang auf 250° erhitzt. Beim Oeffnen derselben zeigte sich bei der Aethylverbindung starker, bei der Isopropylverbindung etwas geringerer und bei den übrigen Alkylderivaten fast kein Druck. Der Inhalt der Röhren bestand aus einer zumeist klaren, farblosen, mitunter auch gelblich bis bräunlich gefärbten Flüssigkeit und einer festen Masse, welche reichlich Krystallblättchen aufwies und schwarz gefärbt war. Die Flüssigkeit wurde durch ein Wattebüschchen in einen Destillirkolben filtrirt und einer sorgfältigen fractionirten De-

stillation, bei der niedrig siedenden Aethylverbindung unter Anwendung eines Linnemann'schen Aufsatzes, unterworfen.

Die so erhaltenen Monoalkylchlorphosphine sind leicht bewegliche, klare Flüssigkeiten von einem scharfen und unangenehmen, phosphinartigen Geruch. Sie werden von Wasser sehr leicht und unter lebhafter Erwärmung zersetzt, indem phosphinige Säuren entstehen. Geringe Mengen von Feuchtigkeit färben die Chlorphosphine gelb. Mit Chlor verbinden sie sich leicht zu Tetrachloriden, mit Brom zu Dibromchloriden, welche durch Schwefeldioxyd in die Oxychlorphosphine, mit Wasser in die Phosphinsäuren übergeben. Schwefel addiren die Chlorphosphine beim Erhitzen unter Bildung von Sulfochlorphosphinen.

Aethylchlorphosphin, $C_2H_5.PCl_2$. Sdp. 114—117°, spec. Gew. bei 19° 1.2952.

0.8049 g Sbst.: 0.6725 g AgCl.

$C_2H_5PCl_2$. Ber. Cl 54.19. Gef. Cl 54.55.

Normalpropylchlorphosphin, $C_3H_7.PCl_2$. Sdp. 140—143°, spec. Gew. bei 19° 1.1771.

0.2436 g Sbst.: 0.4774 g AgCl.

$C_3H_7PCl_2$. Ber. Cl 48.96. Gef. Cl 48.48.

Isopropylchlorphosphin, $i-C_3H_7.PCl_2$. Sdp. 135—138°. Spec. Gewicht bei 23° 1.2181.

0.2498 g Sbst.: 0.1934 g AgCl.

$C_3H_7PCl_2$. Ber. Cl 48.96. Gef. Cl 48.88.

Isobutylchlorphosphin, $i-C_4H_9.PCl_2$. Sdp. 155—157°. Spec. Gewicht bei 23° 1.1236.

0.3912 g Sbst.: 0.7285 g AgCl

$C_4H_9PCl_2$. Ber. Cl. 44.65. Gef. Cl 44.24.

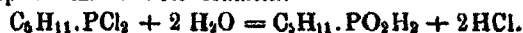
Isoamylchlorphosphin, $i-C_5H_{11}.PCl_2$. Sdp. 180—183°. Spec. Gewicht bei 23° 1.1024.

0.3185 g Sbst.: 0.5278 g AgCl.

$C_5H_{11}PCl_2$. Ber. Cl 41.04. Gef. Cl 41.19.

Monoalkylphosphinige Säuren, $R.PO_2H_2$.

Diese Verbindungen werden wie angegeben durch Zersetzung der Chlorphosphine mit Wasser erhalten:



Man muss zur Darstellung derselben analysenreines Chlorphosphin anwenden, die wässrige Lösung eindampfen und den Rückstand längere Zeit im Exsiccator neben Schwefelsäure und Kalihydrat stehen lassen, um alles Wasser und alle Salzsäure zu entfernen.

Die phosphinigen Säuren hinterbleiben dann als farblose, syrupdicke Flüssigkeiten, die erst weit unter 0° erstarren. Sie sind in Wasser mässig leicht löslich; mit einem gleichen Volumen Wasser

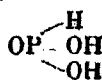
versetzt, findet noch keine völlige Lösung statt. In Aether und Alkohol sind sie leicht löslich.

Erhitzt man die phosphinigen Säuren, so zerfallen sie ganz wie die entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihen in Phosphin und Phosphinsäuren, die Amylverbindung also z. B. nach der Gleichung:

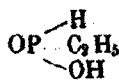


Die Zersetzung der amylophosphinigen Säure begann bereits bei 60° und stieg sich erheblich bei 80–100°, bei 135° war sie beendet. Der Siedepunkt des Destillats lag bei 106–108°, entsprach also dem des von Hofmann dargestellten Isoamylophosphins. Es bildete wie dieses eine farblose, durchdringend riechende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure unter Feuererscheinung in die bei 166° schmelzende Isoamylophosphinsäure überging. Der Rückstand im Destillationskolben erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als dieselbe Säure.

Die alkylophosphinigen Säuren sind einbasisch; sie leiten sich von der unsymmetrischen phosphorigen Säure durch Ersatz eines Hydroxyls durch Alkyl ab:



phosphorige Säure



äthylphosphinige Säure.

Die Alkalisalze dieser Säuren sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen der alkalischen Erden geben mit den alkylophosphinigen Säuren in neutraler Lösung weisse Trübungen. Essigsaures Blei fällt in concentrirter Lösung einen weissen Niederschlag von unlöslichem alkylophosphinigsäurem Blei. Durch Eisenchlorid fällt aus der wässrigen Lösung der Säure ein weisser schwerer Niederschlag, welcher in verdünnter Salzsäure löslich ist.

Äthylphosphinige Säure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 19° 1.2952.

0.2412 g Sbst.: 0.2882 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_2\text{H}_7\text{PO}_2$. Ber. P 32.97. Gef. Ber. P 33.33.

Normalpropylphosphinige Säure, $n\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 13° 1.1418.

0.1070 g Sbst.: 0.1093 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

0.2002 g Sbst.: 0.2455 g CO_2 und 0.1567 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}_2$. Ber. P 28.70, C 33.33, H 8.33.

Gef. » 28.50, » 33.41, » 8.65.

Isopropylphosphinige Säure, $i\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot \text{PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 19° 1.1891.

0.2192 g Sbst.: 0.2229 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}_2$. Ber. P 28.70. Gef. P 28.46.

Isobutylphosphinige Säure, $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{.PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 23° 1.0740.

0.2140 g Sbst.: 0.1984 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{PO}_3$. Ber. P 25.40. Gef. P 25.23.

Isoamylphosphinige Säuren, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{.PO}_2\text{H}_2$. Spec. Gewicht bei 23° 1.0613.

0.1584 g Sbst.: 0.1300 $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{PO}_3$. Ber. P 22.71. Gef. P 22.91.

Das Ammoniumsalz, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.PO}_2\text{H.NH}_4$ wird durch Auflösen der Säure in Ammoniakflüssigkeit, Verdampfen auf dem Wasserbad und Trocknen des Rückstandes im Exsiccator erhalten. Es bildet eine weisse feinkristallinische Masse, die sich in Wasser und in Alkohol leicht löst.

0.2245 g Sbst.: 0.3011 g $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{PO}_2\text{N}$. Ber. NH_3 10.40. Gef. NH_3 10.28.

Das Eisensalz $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{.PO}_2\text{H})_2\text{Fe}$ wird als weisser Niederschlag durch Zusatz von Eisenchlorid zu der wässrigen Lösung der phosphinigen Säure erhalten und ist nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator rein:

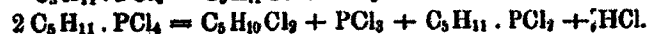
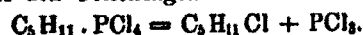
0.2622 g Sbst.: 0.0457 g Fe_2O_3 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{P}_2\text{O}_6\text{Fe}$. Ber. Fe 12.14. Gef. Fe 12.16.

Monalkyltetrachlorphosphine, R. PCl_4 .

Die Tetrachlorphosphine entstehen, wie schon angegeben, durch Hinzuleiten von Chlor zu den Chlorphosphinen unter lebhafter Erwärmung, sodass man bei der Darstellung gut kühlen muss und nur einen langsamen Chlorstrom hinzutreten lassen darf. Der Ueberschuss des Chlors wird durch trockne Kohlensäure entfernt. Sie bilden gelblich weisse, dem Phosphorpentachlorid sehr ähnliche Massen, welche an der Luft rasch zu dem Oxychlorphosphin zerfliessen. Mit Wasser reagiren sie heftig, indem ebenfalls zuerst Oxychlorphosphin entsteht, das als Oel zu Boden sinkt und beim Erwärmen unter Bildung von Phosphinsäure in Lösung geht.

Beim Erhitzen für sich auf eine Temperatur von etwa 135° zersetzen sich die Verbindungen unter Bildung von Phosphortrichlorid und Chloralkyl, zum Theil auch unter Bildung anderer Substanzen. Beim Erhitzen des Amyltetrachlorphosphins bilden sich z. B. Phosphortrichlorid und Amylchlorid einerseits, andererseits höher siedende Flüssigkeiten, in denen mit grosser Wahrscheinlichkeit Amylendichlorid und Amylchlorphosphin enthalten waren. Die Zersetzung erfolgte danach gemäss den Gleichungen:



Mit anorganischen Chloriden, z. B. Antimonpentachlorid, verbinden sich die Tetrachlorphosphine zu an der Luft sehr leicht zerfließenden Doppelverbindungen, wie $C_4H_9 \cdot PCl_4$, $SbCl_5$.

Leitet man zu den Alkyldichlorphosphinen Bromdampf, so erhält man unter lebhafter Erwärmung ein Alkyldichlordibromphosphin $R \cdot PCl_2Br_2$ als weisse, feste, sehr hygroskopische Masse.

Monoalkyloxychlorphosphine, $R \cdot PCl_2O$.

Diese Verbindungen werden am besten durch Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf die frisch dargestellten Tetrachloride erhalten und durch fractionirte Destillation (am besten unter vermindertem Druck) gereinigt. Sie bilden farblose oder schwach gelbgefärbte Flüssigkeiten von scharfem, weniger unangenehmem Geruch als die Chlorphosphine und gehen beim Erwärmen mit Wasser rasch in Lösung. Beim Eindampfen der letzteren hinterbleibt eine weisse, paraffinartige Masse, welche die betreffende Alkylphosphinsäure darstellt.

Durch Natriumäthylat entstehen Alkylester, durch Natriumphenolat Phenolester, welche flüssig sind. Durch Anilin oder Phenylhydrazin entstehen in ätherischer Lösung feste, krystallisirende Anilide oder Hydrazide.

Aethyloxychlorphosphin, $C_2H_5 \cdot POCl_2$. Sdp. 75—78° unter 50 mm Druck, spec. Gewicht 1.1883 bei 20°.

0.2042 g Sbst.: 0.3975 g AgCl.

$C_2H_5POCl_2$. Ber. Cl 48.29. Gef. Cl 48.14.

Normalpropyloxychlorphosphin, $n-C_3H_7 \cdot POCl_2$. Sdp. 88—90° unter 50 mm Druck, spec. Gewicht 1.3088 bei 20°.

0.2918 g Sbst.: 0.2004 g $Mg_3P_2O_7$.

$C_3H_7POCl_2$. Ber. P 19.25. Gef. P 19.12.

Isopropyloxychlorphosphin, $i-C_3H_7 \cdot POCl_2$. Sdp. 82—84° unter 50 mm Druck, spec. Gewicht 1.3018 bei 20°.

0.1864 g Sbst.: 0.1270 g $Mg_3P_2O_7$.

$C_3H_7POCl_2$. Ber. P 19.25. Gef. P 18.99.

Isobutyloxychlorphosphin, $i-C_4H_9 \cdot POCl_2$. Sdp. 104—108° unter 50 mm Druck, spec. Gewicht 1.2333.

0.3506 g Sbst.: 0.5719 g AgCl.

$C_4H_9POCl_2$. Ber. Cl 40.56. Gef. Cl 40.30.

Isoamylloxychlorphosphin, $i-C_5H_{11} \cdot POCl_2$. Sdp. 122—125° unter 55 mm Druck. Spec. Gewicht 1.1883 bei 20°.

0.3282 g Sbst.: 0.4962 Ag Cl.

$C_5H_{11}POCl_2$. Ber. Cl 37.56. Gef. Cl 37.38.

Monoalkylsulfochlorphosphine, R. PSCl_2 .

Die Sulfochlorphosphine werden durch Erhitzen der Chlorphosphine mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr erhalten. Man erhitzt zweckmässig 1 Theil Alkylchlorphosphin mit 3 Theilen grob gepulvertem Stangenschwefel zwei bis drei Stunden lang auf $120-125^\circ$. Hierbei geht der ganze Schwefel in Lösung und krystallisirt zum Theil beim Erkalten wieder aus. Die Flüssigkeit wurde von diesem ausgeschiedenen Schwefel durch ein Wattebüschchen abfiltrirt und der fractionirten Destillation bei 50 mm Druck unterworfen.

Die so erhaltenen Sulfochlorphosphine sind klare gelbliche Flüssigkeiten von anfangs schwachem, dann stark reizendem Geruch, und sehr beständig gegen Wasser. In wässrigem Alkali sind sie unter Bildung eines alkylsulphosphinsauren Salzes löslich. Eine solche Lösung giebt nach Zusatz von Essigsäure mit essigsauerm Blei einen weissen schweren Niederschlag von alkylsulphosphinsaurem Blei. Auch Ester und Hydrazide lassen sich erhalten.

Aethylsulfochlorphosphin, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{PSCl}_2$. Sdp. $80-82^\circ$ unter 50 mm Druck; spec. Gewicht 1.3606 bei 70° .

0.4012 g Sbst.: 0.5633 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{PSCl}_2$. Ber. S 19.63. Gef. S 19.24.

Normalpropylsulfochlorphosphin, $n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot\text{PSCl}_2$. Sdp. $95-98^\circ$ unter 50 mm Druck; spec. Gewicht 1.2854 bei 20° .

0.1467 g Sbst.: 0.1893 g BaSO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_7\text{PSCl}_2$. Ber. S 18.07. Gef. S 17.65.

Isobutylsulfochlorphosphin, $i\text{-C}_4\text{H}_9\cdot\text{PSCl}_2$. Sdp. $110-113^\circ$ unter 50 mm Druck; spec. Gewicht 1.2515 bei 20° .

0.2183 g Sbst.: 0.1234 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{PSCl}_2$. Ber. P 16.23. Gef. P 16.48.

Isoamylsulfochlorphosphin, $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{PSCl}_2$. Sdp. $130-132^\circ$ unter 50 mm Druck; spec. Gewicht 1.1771 bei 20° .

0.2487 g Sbst.: 0.3457 g AgCl .

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{PSCl}_2$. Ber. Cl 34.63. Gef. Cl 34.38.

Monoalkylphosphinsäuren, R. $\text{PO}(\text{OH})_2$.

Diese Alkylphosphinsäuren wurden schon von A. W. v. Hofmann durch Oxydation der primären Phosphine mit conc. Salpetersäure erhalten. Aus den in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen erhält man sie entweder durch Oxydation der phosphinigen Säuren mit Salpetersäure oder durch Behandeln der Tetrachlor- oder Oxychlor-Phosphine mit Wasser. Geht man hierbei von reinen Substanzen aus, so erhält man auch ohne Weiteres durch Eindampfen die reinen Phosphinsäuren, wendet man jedoch, was vortheilhaft, den bei der Darstellung der Chlorphosphine erhaltenen Vorlauf an, so bildet sich neben den Phosphinsäuren auch Phosphorsäure. Man verdampft dann

die Lösung einigemal unter Zusatz von Wasser, um die beigemischte Salpetersäure bezw. Salzsäure zu entfernen und lässt die conc. Lösung erkalten. Die ausgeschiedene, weiche, paraffinartige Masse wird auf einem Thonteller abgesogen, im Exsiccator neben Kalihydrat getrocknet und noch einmal aus Wasser umkrystallisirt.

Die Monoalkylphosphinsäuren bilden weisse, glänzende, etwas fettig sich anfühlende Krystallschuppen. Die Aethyl- und die Propyl-Verbindung sind in Wasser löslich und hygroskopisch. Die Butylverbindung ist etwas, die Amylverbindung erheblich schwieriger in Wasser löslich. Die Schmelzpunkte wurden zum Theil etwas höher gefunden, als von Hofmann.

Monoäthylphosphinsäure, $C_2H_5 \cdot PO(OH)_2$. Schmp. 44° .

Mononormalpropylphosphinsäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$.
Schmp. 66° .

Monoisopropylphosphinsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot PO(OH)_2$.
Schmp. 71° .

Monoisobutylphosphinsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$.
Schmp. 124° .

Monoisoamylphosphinsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$.
Schmp. 166° .

Von der letzteren Säure wurden der Phenylester, das Phenylhydrazid, sowie das Anhydrid dargestellt.

Monoisoamylphosphinsäurephenylester, $i-C_5H_{11} \cdot PO(OC_6H_5)_2$.

Der Ester wird erhalten, indem man 1 Mol.-Gew. Isoamyloxychlorphosphin zu wasserfreiem Aether hinzuließen lässt, in welchem 2 Mol.-Gew. trocknes Natriumphenolat suspendirt sind, und dann einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Man filtrirt vom gebildeten Chlornatrium, vertreibt den Aether und schüttelt den zurückbleibenden öligen Ester mit Wasser zur Entfernung von Nebenproducten, nimmt wieder mit Aether auf, trocknet mit Chlorcalcium und verdunstet.

Der Ester ist eine ölige, schwere Flüssigkeit, welche gegen Wasser beständig ist.

0.2614 g Subst.: 0.6407 g CO_2 , 0.1692 g H_2O .

$C_{17}H_{21}PO_3$. Ber. C 67.10, H 6.90.

Gef. » 66.82, » 7.11.

Der Phenol- und Kresol-Ester der Methylphosphinsäure sind nach einer ganz anderen Methode vor Kurzem von Michaelis und Kaehne¹⁾ erhalten worden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1048.

Monoisoamylphosphinsäurephenylhydrazid, $C_8H_{11} \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. Das Hydrazid bildet sich, wenn man eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Isoamyloxychlorphosphin zu einer gleichfalls ätherischen Lösung von 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin langsam hinzufügt. Man filtrirt von dem reichlich abgeschiedenen salzsäuren Phenylhydrazin, wäscht mit Aether nach und destillirt vom Filtrat den Aether ab. Der ölige Rückstand erstarrt leicht; er wird durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure von anhängendem Phenylhydrazin befreit und durch mehrmaliges Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt.

Das so erhaltene Hydrazid bildet ein sehr leichtes, weisses Pulver, das in Aether und in Alkohol leicht löslich ist und bei 134—135° schmilzt.

0.2264 g Subst.: 31.5 ccm N (764 mm, 17°).

$C_{17}H_{25}PN_2O$ Ber. N 16.83. Gef. N 16.67.

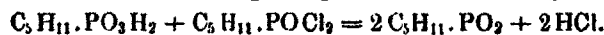
Monoisoamylphosphinsäureanhydrid, $C_8H_{11}PO_2$. Michaelis und Rothe¹⁾ haben gezeigt, dass die Anhydride der aromatischen Phosphinsäuren durch Einwirkung der Oxychlorphosphine auf die Phosphinsäuren erhalten werden. Es schien mir nicht uninteressant, auch ein solches Anhydrid, das in der Stickstoffreihe den Nitroverbindungen entspricht, von einer aliphatischen Phosphinsäure darzustellen.

Zu diesem Zwecke erhitze ich molekulare Mengen Isoamyloxychlorphosphin und Isoamylphosphinsäure mit wasserfreiem, bei 80—81° siedendem Petroläther so lange am Rückflusskühler, bis alle Säure gelöst war und keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand. Beim Abkühlen schieden sich dann nach einiger Zeit Kryställchen aus, die rosettenförmig gruppiert waren und sich nach dem Abwaschen mit Petroläther und Trocknen als das reine Anhydrid erwiesen.

0.3852 g Subst.: 0.5450 g CO_2 , 0.2470 g H_2O .

$C_8H_{11}PO_2$ Ber. C 44.77, H 8.20.
Gef. » 44.33, » 8.17.

Das Phosphinopentan bildet kleine harte Krystalle, welche bei 122° schmelzen und von Wasser erst allmählich in die Phosphinsäure übergeführt werden. Es ist in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Monoalkylsulfophosphinsäuren, R. $PS(OH)_2$.

Die Säuren selbst konnten nicht rein erhalten werden, doch gelang es mittelst des Isoamylsulfochlorphosphins, einige Derivate der Isoamylsulfophosphinsäure zu erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1749.

Monoisoamylsulfophosphinsäureäthylester, $C_8H_{11}PS(OC_2H_5)_2$. Der Ester bildet sich leicht durch Eintragen des Sulfochlorphosphins in eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat unter lebhafter Erwärmung und wird durch Zusatz von Wasser als Oel ausgeschieden, das mit Aether ausgeschüttelt wird. Beim Abdestilliren des Aethers von der getrockneten Lösung hinterbleibt der Ester als klare, hellgelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Er siedet bei $250-255^\circ$, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung. Spec. Gewicht 0.9848 bei 20° .

0.2261 g Sbst.: 0.1148 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_8H_{11}PSO_2$. Ber. P 13.84. Gef. P 14.15.

Monoisobutylsulfophosphinsäurephenylhydrazid, $C_8H_9PS(NH.NH.C_6H_5)_2$. Die Verbindung wird ganz ähnlich wie das Hydrazid der Isoamylphosphinsäure unter Anwendung des Sulfochlorphosphins erhalten und bildet weisse Blättchen, die bei 128° schmelzen.

0.3141 g Sbst.: 46 com N (17° , 757 mm).

$C_{16}H_{23}PSN_2$. Ber. N 16.66. Gef. N 16.96.

Versuche zur Darstellung von Alkyldibromphosphinen zeigten, dass diese wohl durch Erhitzen von Phosphortribromid mit Quecksilberalkyl entstehen, aber sehr schwer rein zu erhalten sind. Jedoch kann man mit Vortheil aus denselben die phosphinigen Säuren und Phosphinsäuren erhalten.

Dialkylchlorphosphine, wie z. B. $(C_3H_7)_2PCl$, scheinen in geringer Menge als Nebenproducte bei der Darstellung der Monoalkylchlorphosphine zu entstehen, doch konnten dieselben im reinen Zustande bis jetzt nicht erhalten werden.

Rostock, Mai 1899.

248. Felix B. Ahrens: Staphisagroïn, ein neues Alkaloid.

[Aus dem landw.-technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

In den Samen von Delphinium Staphisagria sind eine ganze Reihe von Alkaloiden aufgefunden worden, nämlich das Delphinin, $C_{29}H_{39}NO_5$, das Delphinoïdin, $C_{42}H_{58}N_2O_7$, das Delphisin, $C_{27}H_{46}N_2O_4(?)$ und das Staphisagrïn, $C_{27}H_{33}NO_5$; in den Rückständen von der Fabrication dieser Alkaloiden habe ich nun noch ein Alkaloid gefunden, welches ich Staphisagroïn nenne und für welches die empirische Zusammensetzung $C_{30}H_{24}NO_4$ ermittelt worden ist. Die vier erst genannten Alkaloiden sind sämmtlich leicht in Chloroform löslich, werden durch dieses Lösungsmittel demgemäss dem Gemisch

der Rohalkaloide leicht entzogen; es bleibt dann aber noch ein Rest, der von Chloroform nicht aufgenommen wird, in freilich sehr geringer Menge übrig. Von diesem sandte mir die Firma E. Merck-Darmstadt in liebenswürdiger Weise 2.8 g zur Untersuchung, wofür ich derselben auch an dieser Stelle bestens danke. Das kostbare Material stellte ein gelbliches Pulver dar. Da nach Angabe der Fabrik zur Schonung des kleinen Vorraths Reinigungsversuche nicht gemacht waren, so wurde das Pulver zunächst einige Tage mit Chloroform unter jeweiligem Durchschütteln stehen gelassen. In Lösung gingen nur sehr geringe Mengen von der Substanz; dieselbe wurde auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und stellte dann ein amorphes, weisses Pulver mit schwachem gelblichem Stich vor. Sie schmolz bei 275—277° und erwies sich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln als nahezu unlöslich (Analyse I). Verdünnte Salzsäure nahm das Alkaloïd leicht auf; aus der Lösung wurde es sofort wieder durch Ammoniak gefällt (Analyse II).

I. 0.1018 g Sbst.: 0.269 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

II. 0.1116 g Sbst.: 0.2928 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

0.1146 g Sbst.: 4.2 ccm N (17°, 767 mm).

C₂₀H₂₁NO₄. Ber. C 71.42, H 7.1, N 4.1.

Gef. I: » 72.00, » 6.8.

» II: » 71.55, » 7.04, » 4.3.

Nach nochmaligem Auflösen in Säure und Fällen mit Ammoniak werden folgende Zahlen erhalten:

0.1002 g Sbst.: 0.2628 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₂₀H₂₁NO₄. Ber. C 71.42, H 7.1.

Gef. » 71.50, » 6.8.

Der Chloroformauszug des Rohalkaloïds hinterliess nach dem Abdunsten an der Luft etwas braune schmierige Substanz, sowie sehr kleine Mengen des bei 275° schmelzenden Staphisagroïns in undeutlich krystallinischer Form.

Wird das Alkaloïd mit einer Lösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol (1:1000) angerieben und dann unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht, so geht es ziemlich schnell in ein Pikrat, C₂₀H₂₁NO₄.C₆H₃(NO₂)₃OH, über. Um sicher die Reaction zu beenden, wurde 8—10 Stunden gekocht. Das Pikrat stellt ein lichtgelbes Pulver dar, welches in kochendem absolutem Alkohol sehr schwer löslich ist und von Wasser nicht aufgenommen wird. Nach dem Trocknen bei 100° schmilzt es bei 215—216° unter Zersetzung und Aufschäumen. Bei der Elementaranalyse ist einige Vorsicht am Platze, da das Salz sonst verpufft. Die Stickstoffbestimmungen nach Dumas ergaben stets zu niedrige und von einander abweichende Resultate (statt 9.9 pCt. wurden gefunden 8.7 bezw. 8.05 pCt.), sodass die Methode hier versagte.

0.0889 g Sbst.: 0.1796 g CO₂, 0.0404 g H₂O.

C₂₀H₂₄NO₄.C₆H₅(NO₂)₃OH. Ber. C 55.2, H 4.79.

Gef. » 55.09, » 5.04.

Das Golddoppelsalz, C₂₀H₂₄NO₄.HCl.AuCl₃, ist ein amorpher, mattgelber Niederschlag, fast unlöslich und bis 275° unschmelzbar; bei 180° schwärzt er sich. Beim Kochen in Wasser ballt er sich harzig zusammen.

0.1331 g Sbst.: 0.0383 g Au.

C₂₀H₂₄NO₄.HCl.AuCl₃. Ber. Au 29.16. Gef. Au 28.80.

Das Platindoppelsalz, (C₂₀H₂₄NO₄.HCl)₂PtCl₄ + 7 H₂O, fällt sofort völlig beim Zusammengiessen verdünnter Lösungen der Componenten aus; der Niederschlag wird mit Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol gut gewaschen und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. So erhält man ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches bis 275° nicht schmilzt:

Wasserbestimmung: 0.0819 g Sbst. verliert bei 100° 0.0081 g H₂O.

0.106 g Sbst. verliert bei 105° 0.0112 g H₂O.

Das getrocknete Salz kommt sofort zur Elementaranalyse:

0.0948 g Sbst.: 0.1566 g CO₂, 0.0376 g H₂O.

0.0946 g Sbst.: 0.017 g Pt.

0.1146 g Sbst.: 2.5 ccm N (24°, 766 mm).

(C₂₀H₂₄NO₄.HCl)₂PtCl₄ + 7 H₂O. Ber. H₂O 10.4. Gef. H₂O 9.9, 10.56.

(C₂₀H₂₄NO₄.HCl)₂PtCl₄. Ber. C 45.12, H 4.6, Pt 18.04, N 2.59.

Gef. » 45.05, » 4.43, » 17.97, » 2.48.

Lässt man das völlig wasserfreie Salz an der Luft stehen, so nimmt es ziemlich schnell wieder Wasser auf und zwar die 3 Mol. entsprechende Menge.

0.0738 g Sbst. nimmt auf 0.0038 g H₂O.

Das constant wiegende Salz ergibt bei der Analyse:

I. 0.1052 g Sbst.: 0.160 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

II. 0.103 g Sbst.: 0.1584 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

(C₂₀H₂₄NO₄.HCl)₂PtCl₄ + 8 H₂O. Ber. C 42.2, H 4.9, H₂O 4.75.

Gef. » 41.5, 41.94, » 4.7, 4.88, » 5.14.

Um die Zusammensetzung desselben noch weiter zu controlliren, wurde ein Versuch gemacht, das Alkaloid aus seinem Platindoppelsalz wieder abzuscheiden; es wurde zu dem Zwecke das Salz in warmem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, dann filtrirt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruches erwärmt und gleichzeitig concentrirt; dann wurde mit Ammoniak die Base gefällt; dieselbe fiel flockig aus, wurde abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und an der Luft getrocknet; sie stellte dann ein bräunliches Pulver dar, welches bei 185° schmolz. Die Analyse zeigte, dass das Staphisagroin in eine neue Base übergegangen war, die

Staphisagroïdin heissen möge; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{20}H_{20}NO_2$ gegeben, ihre Bildung erläutert durch die Gleichung:



0.0972 g Sbst.: 0.2526 g CO_2 , 0.0588 g H_2O .

0.1066 g Sbst.: 3.8 com N (21°, 749 mm).

$C_{20}H_{20}NO_2$. Ber. C 78.4, H 6.5, N 4.5.

Gef. » 77.95, » 6.7, » 4.05.

Aus der salzsauren Lösung dieser Base wurde durch Goldchlorid ein Salz erhalten, welches amorph war und bis 270° nicht schmolz.

0.0984 g Sbst.: 0.0298 g Au.

$C_{20}H_{20}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 30.5. Gef. Au 30.28.

In einer ähnlichen Beziehung wie Staphisagroïn und Staphisagroïdin stehen übrigens Delphinin, $C_{22}H_{35}NO_6$, und Staphisagrin, $C_{22}H_{33}NO_5$.

Noch sei bemerkt, dass das Staphisagroïn keine von den Farbenreactionen giebt, durch welche die schon länger bekannten Delphiniumalkaloïde ausgezeichnet sind.

Breslau, im Mai 1899.

244. F. Krafft:

Ueber das Sieden wässriger colloïdaler Salzlösungen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Die in dieser und den nachfolgenden Mittheilungen niedergelegten Beobachtungen liefern den Beweis dafür, dass die von mir¹⁾ aufgestellte »Theorie colloïdaler Lösungen« sich dazu eignet, weiteren Versuchen über Colloïdsubstanzen als Grundlage zu dienen. — Ich habe, unterstützt von meinen Mitarbeitern, gezeigt, dass die Natriumsalze der höheren Fettsäuren, also die Natronseifen in reinem Zustande, je nach Umständen²⁾ das Verhalten von »Krystalloïden«, oder dasjenige von »Colloïden« aufweisen: diese früher unbekannte Mittelstellung nicht nur der genannten, sondern auch, wie bereits angedeutet, zahlloser anderer Salze zwischen die zwei einander oft unvermittelt gegenüber gestellten Körperklassen der Krystalloïde und Colloïde gestattet deren natürliche Verschmelzung. Sie erlaubt namentlich, da es sich um Körper von so einfacher Zusammensetzung handelt, aus dem Problem colloïdaler Lösungen, sowie aus demjenigen organisirter Membrane alle die unbekanntenen Grössen zu entfernen, deren Eliminirung keinem Anderen als dem Chemiker zufällt.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1334.

²⁾ Diese Berichte 28, 2566 u. 2573.

Die höheren Kohlehydrate und die Eiweissstoffe krystallisiren unter den üblichen Bedingungen schwierig oder garnicht, sie und ihre nächsten Derivate sind selbst im absoluten Vacuum nicht flüchtig und deshalb wurden diese wichtigen Substanzen noch viel zu wenig untersucht, um bei der Lösung einer Aufgabe, die ihrem Wesen nach jedenfalls mechanischen Charakters ist, als brauchbare Objecte dienen zu können. Viel eher erscheint umgekehrt die genaue Kenntniss des colloidalen Zustandes als Vorbedingung für das Studium jener beiden Körperklassen. Schon von diesem Gesichtspunkte aus rechtfertigt sich das eingehende Studium der Fettkörper in der vorliegenden Richtung.

Den Colloidcharakter der Seifen, und damit auch der überwiegenden Mehrzahl aller hochmolekularen Salze, habe ich theilweise aus der nach meiner Wahrnehmung nahezu ganz fehlenden Siedepunkterhöhung ihrer wässrigen Lösungen abgeleitet. Ich stelle durchaus nicht in Abrede, dass diese Thatsache mit den seit etwas länger als einem Jahrzehnt häufig vorgetragenen, für Salzlösungen bekanntlich ansehnliche Siedepunkterhöhungen fordernden, theoretischen Anschauungen unvereinbar zu sein scheint: von jenen Ansichten wird in der That, wenn meine Beobachtungen richtig sind, nur ein kleiner Bruchtheil aller natürlichen Erscheinungen, die sich ja meistens in colloidalen wässrigen Lösungen abspielen, dem Verständniss näher gebracht. Als nebensächlich für meine Ziele hätte ich indessen diesen Umstand auch jetzt ebenso wenig hervorgehoben, wie früher, wenn man nicht den heutigen physikalisch-chemischen Standpunkt und einige höchst unzuweckmässig ausgeführte Versuche¹⁾ für ausreichend erachtet hätte, um die von mir aufgefundenen Thatsachen und die daraus abgeleiteten Ansichten durch die Bemerkung zu beseitigen: es sei nicht möglich, concentrirte wässrige Seifenlösungen zu normalem Sieden zu erhitzen.

Demgegenüber berichte ich zunächst über einige Versuche der letzten Wochen, die, mit sehr reinen Präparaten ausgeführt, eine unzweideutige experimentelle Bestätigung jener meiner Angabe sind, nach welcher die Siedetemperatur hinlänglich concentrirter wässriger Seifenlösungen mit derjenigen des reinen Wassers nahezu ganz übereinstimmt. Um hinreichend verständlich zu sein, stelle ich mich zu dem Zwecke möglichst auf den heutigen physikalisch-chemischen Standpunkt und zeige nachstehend, dass wässrige Seifenlösungen, die trotz lebhaften Siedens doch nur die Temperatur des siedenden reinen Wassers haben, nach dem Eintragen abgewogener Salzmengen (beispielsweise von Chlornatrium) innerhalb einer bei glattem Arbeiten nur nach Secunden zählenden Zeit, ohne sichtbare Aenderungen ihrer

¹⁾ L. Kahlenberg und O. Schreiner, Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 552.

Beschaffenheit und innerhalb verschwindender Fehlergrenzen genau gerade diejenigen Siedepunkterhöhungen gehen, welche von eben denselben abgewogenen Salz mengen (also z. B. dem Chlornatrium) mit einer entsprechenden Quantität reinen siedenden Wassers erfahrungsgemäss hervorgebracht werden müssten. Hieraus folgt in unbestreitbarer Weise, dass Seifen (und ebenso andere colloidale Salze) innerhalb weiter Concentrationsgrenzen die Temperatur des siedenden Wassers nicht merklich erhöhen, obwohl die Versuchsbedingungen eine fast momentane Erhöhung gestatten würden — wie ich das übrigens bereits früher festgestellt habe.

Die höheren Fettsäuren, welche zu den Versuchen dienten, wurden, da käufliche Präparate den vermittelt der von mir angegebenen Methoden leicht erreichbaren Grad der Reinheit in der Regel nicht besitzen, mit Hilfe derselben durch die HHrn. W. Hofmann und M. Stoecker dargestellt oder gereinigt. Um die Natronseifen zu bereiten, löst man die für ein gewisses Säurequantum berechnete und unter Steinöl genau abgewogene Menge blanken Metalls in einem geeigneten Quantum absoluten Alkohols (von letzterem wenig für die Oleate, viel für die Stearate) auf und vermischt die warme Alkoholatlösung, die nöthigenfalls rasch von Carbonatspuren abfiltrirt wird, mit der ebenfalls erwärmten alkoholischen Lösung der Säure: gründliche Digestion, nöthigenfalls auch Zerreiben des Breies in einem geräumigen Mörser sichern die homogene Beschaffenheit des Präparats. Die Kaliseifen gewinnt man ganz ebenso unter Verwendung genau abgewogener metallischen Kaliums, mit Beobachtung der hier nothwendigen Vorsicht. Die angeschiedenen Seifen werden abgesaugt, ausgepresst und im Vacuumexsiccator getrocknet (Evacuiren mit der v. Babo'schen Quecksilberpumpe bis auf ca. 1 mm unter Einschaltung eines Absorptionssystems für die Alkoholdämpfe ist hier wie in ähnlichen Fällen sehr zu empfehlen — das Präparat ist statt in 1—2 Tagen dann in kürzester Frist absolut trocken). Aus den gepulverten Seifen erhält man die mit heissem Wasser leicht quellenden und zergehenden Pastillen durch nicht zu starkes Zuschrauben der Presse.

Ich theile nachstehend sämtliche Versuche mit, die ich zur Feststellung des wahren Siedens colloidaler Seifenlösungen mit den HHrn. E. Blanck und R. Seldis ausgeführt habe; nicht alle sind gleich elegant, was bei einer zum ersten Male ausgeführten, etwas complicirten Manipulation ganz natürlich ist, — aber kein Versuch wurde angestellt, welcher nicht Beweiskraft für die Richtigkeit meiner früheren Angaben hätte.

Eine Abänderung des gewöhnlichen Siedeapparats ist für Durchführung der Versuche völlig überflüssig: der Apparat, bei dem ein weiter, starkwandiger Siedecylinder mit Siedestift aus Platin und mit seitlichem Ansatz für den Kühler und das Einwerfen der Substanzen

in einen doppelwandigen, mit dem nämlichen Lösungsmittel beschickten Glasmantel eingesetzt und auf den bekannten Tisch aus Asbestpappe gestellt wird, reicht bei sachgemässer Arbeit vollständig aus, um das mehr oder weniger vollkommene Ausbleiben einer Siedepunkterhöhung beim Kochen colloïdaler Lösungen zu demonstrieren. Man hat jedoch durch sorgfältigste Umwicklung des Siedecylinders am unteren Ende mit einem etwa 3—4 cm breiten Streifen aus glattem Asbestpapier, sowie durch festes Eindrücken von Asbest in die Austrittsstelle des Siedecylinders aus dem Dampfmantel, das Eindringen von Heizgasen zwischen Cylinder und Glasmantel völlig auszuschliessen: ein Herausziehen des nach Beendigung des Versuchs sehr fest im Mantel sitzenden Cylinders gelingt unschwer durch Befechten des Asbestpapiers. Die Heizung geschieht mit Hilfe eines Kranzbrenners, dessen volle Wirkung gegen den Boden des äusseren Glasmantels (in welchem das Wasser auf's Lebhafteste sieden muss) gerichtet wird und dann schon fast ausreicht, auch das Wasser des inneren Siedecylinders zu ruhigem Kochen zu bringen; ausserdem wird jedoch unter den letzteren in einige Entfernung ein kleiner Bunsenbrenner (Sparbrenner) mit 10—15 mm hoher Flamme gestellt, bei welcher Anordnung man selbst mit grösseren krystalloïden Salzmengen in kürzester Frist die zu erwartende Steigerung erhält. Vollkommen verfehlt würde es jedoch sein, für das normale Sieden der meisten colloïdalen Lösungen in das Wasser des Siedecylinders in üblicher Weise Glasperlen oder gar feinkörnige Granaten bis zu einer Höhe von 4—5 cm aufzuschichten: Trockenlegung der Colloïdsubstanz um die Perlen oder Granaten und völlige Störung des Siederversuchs ist dann meist unvermeidlich. Man beschränkt sich daher zweckmässig auf eine 12—15 mm hohe Schicht aus grossen Glasperlen, zwischen denen die siedende Colloïdlösung selbst bei grösserer Concentration ungehindert circuliren kann; hat man endlich den Apparat durch Abspülen aller Theile mit verdünntem Ammoniak von den letzten Fettsuren befreit, dann verursacht die Einstellung des Thermometers weder für reines Wasser, noch für irgend welche Lösungen Schwierigkeiten.

Natronseifen. I. Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na$.

Im Siedecylinder befanden sich 30 g Wasser und 6 g Glasperlen; das siedende Wasser war um 11^h 43' eingestellt bei 1.697°.

Erster Einwurf 3.17 g Natriumpalmitat; Einstellung des Wassers nach völligem Zergehen der Seife von 11^h 52' bis 12^h 3' constant bei 1.718°.

Zweiter Einwurf 1.54 g Natriumpalmitat; Einstellung des Wassers von 12^h 14' bis 12^h 19' constant bei 1.744°.

Dritter Einwurf 1.77 g Natriumpalmitat; Einstellung des Wassers von 12^h 27' bis 12^h 30' constant bei 1.762°.

Vierter Einwurf 1.40 g Natriumpalmitat; Einstellung des Wassers noch vor der völligen Lösung des letzten Einwurfs vorübergehend 1.779° bis 1.780°; maximale Steigerung durch das eingeworfene Natriumpalmitat 0.083°.

Für die eingetragene Salzmenge von 7.88 g berechnet sich unter der Annahme von Spaltung des Moleküls in der wässrigen Lösung eine mehr als zehnmals grössere Siedepunktserhöhung, und selbst für den durchaus unwahrscheinlichen (s. u.) Fall von Doppelmolekülen, $2 C_{16}H_{31}O_2Na$, wäre noch eine Erhöhung von 0.23° zu erwarten gewesen. Während das zuletzt eingeworfene Palmitat in Lösung ging, erfolgte langsames Sinken des Thermometers bis auf schliesslich etwa 1.692° — also nahezu die Anfangsstellung. Während der ganzen Versuchszeit schwankte der Luftdruck nur um 0.1—0.3 mm. Eine directe Gewissheit über ganz homogene Beschaffenheit der Salzlösung bis zum Boden des Gefässes ist zwar bei diesem ersten Versuch nicht erhalten worden; dass aber die zähe Salzlösung sich bis zuletzt in mindestens sehr annähernd normalem Sieden befand, ergibt sich aus ihrem Verhalten beim Eintragen von Chlornatrium.

Es wurde in einem passenden Stöpselgläschen, den locker eingeschlifenen Stöpsel nach abwärts gerichtet, durch das Kühlrohr hindurch eingegeben 0.2294 g Chlornatrium gelöst in 1.1 g Wasser. Zunächst trat rasche Abkühlung der siedenden Seifenlösung ein, nach 30 Sekunden aber zeigte das Thermometer bereits wieder 1.70°, nach 1 Minute 1.80°, nach 90 Sekunden 1.84°. Bis zu diesem Punkte siedete die Seifenlösung anscheinend so gut wie unverändert weiter, und für das eingeworfene Chlornatrium würde sich, p wie gewöhnlich aus dem Trockengewicht der eingebrachten Salzmenge berechnet, $M = 26.2$ ergeben, während man 29.2 finden sollte. M wurde also als ein Geringes zu klein gefunden, wegen offenbar schon spurenweise beginnender Aussalzung von etwas resistenteren Membranen; die letzteren wurden schliesslich deutlich sichtbar, und die fortsiedende Lösung begann merklicher zu gelatinieren, indem das Thermometer nach 150 Sekunden auf 1.860° (M für Chlornatrium jetzt berechnet = 24) stieg; als die Seifenlösung noch etwas dicker und opaker wurde, zugleich aber dem Wasserdampf mehr Durchgänge gestattete, sank das Thermometer wieder auf 1.853, wo der Siedepunkt dauernd blieb.

Dieser erste Versuch zeigt, wegen des benutzten, nicht völlig normalen Materials (gef. 7.88 und 7.8 pCt. Na, ber. 8.27 pCt. für $C_{16}H_{31}O_2Na$), am deutlichsten die Schwierigkeiten, auf die man bei derartigen Arbeiten stossen kann, und soll gerade deshalb nicht weggelassen werden; wesentlich schärfer durchgeführt und theilweise völlig einwandfreie Beweise für die colloidale Natur siedender Seifenlösungen sind jedoch sämmtliche weiterhin ausgeführte Versuche.

2. Erucasäures Natrium, $C_{22}H_{41}O_2Na$.

I. Im Siedecylinder befanden sich 30.65 g Wasser und 6 g Perlen; die Einstellung des siedenden Wassers um 4^h 44' war 2.168°.

Es wurden Pastillen von Natriumerucat (0.5805 g erucasäures Natron gaben 0.1103 g Na_2SO_4 ; 6.16 pCt. Na gef., 6.39 pCt. ber.) im Gewicht von

2.18 g eingeworfen, welche eine immer stärker werdende Quellung zeigten und zuletzt sehr langsam zergingen. Während anfänglich das Thermometer auf 2.142° gesunken war, befand es sich um $5^h 28'$ bei 2.172° und um $5^h 40'$ bei 2.185° . Der Stand des Thermometers schien sich nun fast nicht mehr zu ändern und die sehr geringe Erhöhung um 0.017° überhaupt nur dadurch veranlasst worden zu sein, dass der Luftdruck während der Versuchszeit um fast 1 mm gestiegen war. Bei sogen. normaler Siedepunktserhöhung, falls das erucasaurer Salz unter Spaltung in kristalloide Componenten gelöst worden wäre, hätte die Temperatur um 0.200° steigen sollen.

In die bei 2.185° siedende Seifenlösung wurde nun um $5^h 45'$ eine Lösung von 0.2024 g Chlornatrium in 0.9 g Wasser, in einem sich leicht nach unten öffnenden Stöpselgläschen, eingeworfen. Nach 60 Secunden stand das (anfänglich beträchtlich durch die Abkühlung gesunkene) Thermometer bereits bei 2.800° und nach 120 Secunden stationär bei 2.810° . Das Molekulargewicht des Chlornatriums hatte sich somit bei diesem Versuch, wieder in der jetzt üblichen Weise berechnet, zu 27 (statt 29.2) ergeben. Die Lösung der in Wasser schwer löslichen Seife schäumte nach wie vor dem Salzeinwurf bis zum seitlichen Kühler, wo der Schaum, in Form von Condensation des Wasserdampfes, zusammenfiel. Bei bedeutend länger fortgesetztem Sieden stieg das Thermometer, trotz zunehmenden Luftdrucks, nicht über 2.816° .

II. Bei einem zweiten Siedeversuch mit erucasaurer Natrium war der Barometerstand sehr gleichmässig 768 mm, in Folge dessen differirte diesmal die Temperatur der lebhaft siedenden, zehncprocentigen Seifenlösung von derjenigen des reinen siedenden Wassers nur um 0.001° , d. h. beide Temperaturen waren innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen identisch: für eine nunmehr eingeworfene Bromkaliummenge wurde bei rasch erzielter Siedepunktserhöhung 68 (statt 59.5) gefunden — und somit auch in diesem Falle der objective Beweis für das normale Sieden der colloidalen Seifenlösung erbracht.

Im Siedecylinder befanden sich diesmal 30 g Wasser und 6 g Glasperlen; das siedende Wasser hatte sich um $3^h 32'$ constant auf 2.550° eingestellt. Es wurden jetzt Pastillen von Natriumerucat im Gesamtgewicht von 3.0287 g eingeworfen; das Thermometer schwankte bei der allmählich eintretenden Quellung und Lösung der Seife innerhalb geringer Grenzen, nämlich von $2.54-2.57^{\circ}$, stand aber schliesslich von $4^h 5'$ bis $4^h 30'$ stets zwischen 2.550° und 2.553° , zuletzt fast unbeweglich bei 2.551° . Die Identität der Temperatur des siedenden Wassers und der Seifenlösung ist fast vollkommen: welchen Fehler die Niveausteigerung des siedenden Wassers, nach dem Eintragen der Colloidsubstanz, veranlasst, und ob ein solcher in der colloidalen Lösung überhaupt vorhanden und messbar ist, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Dass aber die Seifenlösung, obwohl sie nur die Siedetemperatur des reinen Wassers hatte, in wirklich lebhaftem, recht normalem Sieden war, ergab sich auch daraus, dass die Temperatur des Schaums, weit über der Flüssigkeit, nämlich unten im Kühlrohr durch ein besonderes Thermometer gemessen, noch 100.3° betrug, was für den angegebenen Barometerstand genau die Siedetemperatur des reinen Wassers ist. Die Temperatur der siedenden Lösung von erucasaurer Natrium hätte, wenn das Salz unter Spaltung in kristalloide Componenten gelöst worden wäre, um 0.295° statt um 0.001° steigen sollen.

Um 4^h 31' wurden im abwärts gerichteten, sich in der siedenden Flüssigkeit durch die Ausdehnung des Inhalts sofort öffnenden Stöpselgläschen 0.37725 g Bromkalium in 0.9 g Wasser gelöst eingeworfen; das Salz verursachte an der Ausflussstelle Anfangs eine flockige Ausscheidung der Seife; hierauf wurde die Lösung wieder klar und stand um 4^h 36' minutenlang bei 2.645° ein, woraus sich für das eingeworfene Bromkalium das Molekulargewicht 68 ergibt (statt 59.5, in beiden Fällen wie jetzt üblich berechnet).

3. Oelsaures Natrium, $C_{18}H_{33}O_2Na$.

Das ölsaure Natrium wird von siedendem Wasser ungleich leichter und zu einer weit dünnflüssigeren Lösung aufgenommen, als Natriumpalmitat und Natriumerucat. Der Versuch, bei sehr ruhigem Barometerstande (764.4 mm) ausgeführt, verlief daher in diesem Falle äusserst glatt. Das benutzte Salz wurde analysirt: 0.5000 g Natriumoleat gaben 0.11622 g Na_2SO_4 ; gef. 7.54 pCt., ber. 7.57 pCt. Na.

Im Siederohr wurden 30 g Wasser über der gewöhnlichen Menge von Glasperlen und mit den stets beobachteten Vorsichtsmaassregeln erhitzt. Das Wasser kochte constant bei 2.435° und wurden 5.06175 g ölsaures Natrium in Pastillen um 4^h 14' auf einmal eingeworfen. Die deutlich verfolgbare Quellung und das völlige Zergehen der Seife im siedenden Lösungsmittel dauerte etwa 17 Minuten; um 4^h 31' stand das Thermometer dann wieder genau bei 2.435° und hatte seinen Stand auch um 4^h 43' nicht verändert. Ein Höhardrohen der kleinen, mehrere Centimeter unter dem Platinstift des Siedecylinders befindlichen Flamme änderte nichts an der Siedetemperatur. Die Natriumoleatlösung hätte indessen, bei normaler Erhöhung und Dissociation des Salzes 0.58° höher als das Wasser, mithin nicht mehr bei 2.435°, wie es der Fall war, sondern bei 3.015° sieden sollen.

Um 4^h 43' wurde in die unter reichlicher Dampfbildung siedende, dünnflüssige Seifenlösung 0.2995 g Chloranatrium in 0.9 ccm Wasser nahezu gelöst, im abwärts gekehrten Stöpselgläschen eingeworfen. Nach wenigen Minuten war alles Kochsalz aus dem Stöpselgläschen herausgewaschen und es erfolgte dann sehr rasch Einstellung des Thermometers auf 2.600°, ein Stand, der bei fortgesetztem, regelmässigem und lebhaftem Sieden sich nicht mehr änderte. Aus der Erhöhung um 0.165° berechnet sich für das Kochsalz in üblicher Weise als Molekulargewicht = 30.8 (statt 29.2). Eine Aussatzung der Seife war nicht zu bemerken, nur wurde das Schäumen etwas stärker, als vor dem Salzeinwurf, wo es ganz mässig gewesen war; dieser letztere, übrigens nur bei genauer Beobachtung wahrnehmbare Vorgang ist wohl die Folge einer beginnenden Verdickung der Seifenmembranen durch die eingebrachte Kochsalzlösung. Jedenfalls demonstriert der vorliegende Versuch in eleganter Weise das sehr verschiedene Verhalten krystalloider und colloidaler Salzlösungen.

Kaliseifen. 1. Kaliumoleat, $C_{18}H_{33}O_2K$.

Ich habe die Gelegenheit benutzt, auch die Kaliseifen, die bekanntlich in höherem Maasse, als die Natronseifen gelatinebildend sind, und deren colloïdale Eigenschaften nach dem Vorausgehenden von

vorherin nicht zu bezweifeln waren, einigen Siederversuchen zu unterwerfen. Die Lösung der Kaliseifen in heissem Wasser erfolgt verhältnissmässig rasch, die Lösungen behalten den Siedepunkt des reinen Wassers während der ganzen Versuchsdauer mit noch grösserer Schärfe, als die Natronseifen, und wenn die Seifenlösung noch nicht allzu dick und membranbildend ist, giebt die Probe durch Einwerfen anorganischer Salze sofort für diese letzteren dieselbe Siedepunkterhöhung, wie mit reinem siedendem Wasser.

Das Kaliumoleat, aus reiner Oelsäure und einer Auflösung von metallischem Kalium in absolutem Alkohol gewonnen, enthielt der Analyse zu Folge 12.02 pCt. Kalium, während sich für die Formel $C_{18}H_{33}O_2K = 12.21$ pCt. Kalium berechnen. Mit diesem Präparat wurden zwei Siederversuche ausgeführt, welche über die colloïdale Beschaffenheit der vorliegenden wässrigen Oleatlösungen nicht den geringsten Zweifel lassen.

I. Im Siedecylinder befanden sich 30 g Wasser und 6 g Glasperlen, das regelmässig siedende Wasser stand bei 1.960° der abgekürzten Skala des Normalthermometers ein. Die Flamme des kleinen, direct unterhalb des Siedecylinders mit Platinstift befindlichen Sparbrenners wurde jetzt um das Doppelte vergrössert, worauf die Wassertemperatur mit kleinen Schwankungen, unter äusserst heftigem Sieden und lebhaftem Emporschleudern der Perlen, noch um ein Geringes, nämlich bis auf ca. 1.975° stieg. Um $12^h 20'$ wurden 3 g Kaliumoleat in Form lockerer Pastillen auf einmal eingebracht; die Seife zeigte sehr rasche Quellung und Zergehen in dem siedenden Wasser. $12^h 25'$ war die Temperatur schon wieder 1.960° und stand um $12^h 28'$ constant bei 1.965° , indem die nunmehr wasserhelle Lösung in überaus lebhaftem Sieden war, unter Entwicklung zahlreicher Dampfblasen. Die Lösung des ölsauren Kaliums siedet also fast vollkommen genau wie reines Wasser, während bei normaler Steigerung unter Dissociation der angewandten Kaliumoleatmenge die wässrige Lösung um 0.828° höher als das reine Wasser, nämlich bei ca. 2.288° der benutzten Skala, hätte sieden sollen. Als die Einstellung bei 1.965° bis $12^h 34'$ vollkommen constant geblieben war, wurden 0.3 g Chlor-natrium in 1 ccm Wasser gelöst eingeworfen; hierbei blieb das an einem faden hängende und abwärts gerichtete Stöpselgläschen, in welchem sich die Salzlösung befand, kurze Zeit in den aus der Seifenlösung ausströmenden Dämpfen, wodurch es vorgewärmt wurde, ohne sich zu öffnen. Nunmehr wurde das Stöpselgläschen mit der Kochsalzlösung in die siedende Kaliumoleatlösung hinabgelassen, worauf es sich sofort öffnete und ausfloss. Nach 20 Secunden war der Stand des Thermometers ca. 2.000° , nach 30 Secunden genau 2.100° wo er während 15 Minuten unter lebhaftem, aber regelmässigem Sieden unverändert verblieb. Die in üblicher Weise, nach der Einstellung des Thermometers, ausgeführte Berechnung für das Molekulargewicht des eingeworfenen Chlorids gab die Zahl 37, also etwas zu hoch für Chlor-natrium: in der Lösung wird sich das Kochsalz mit der Kaliseife zu Chlorkalium und Natronseife umgesetzt haben. Jedenfalls zeigt die Schnelligkeit der Siedepunkterhöhung, dass die Seifenlösung sich in vollem Sieden befand, obwohl der Schaum nach dem Einwurf des Kochsalzes nicht sehr hoch stieg. Der

Inhalt des Siederobres gestand beim Erkalten zu einer völlig transparenten, elastischen Gelatine.

II. Ein zweiter Versuch mit einer verdünnteren Kaliumoleatlösung ergab (wie zu erwarten) ein noch schärferes Resultat. In 30 g siedendem Wasser wurden 1.812 g Kaliumoleat gelöst, wobei das Thermometer ohne merkliche Veränderung auf 2.220° stand; der Einwurf von 0.302 g Bromkalium, in 1 ccm Wasser gelöst, erhöhte die Siedetemperatur nach wenigen Minuten auf 2.306° , wo sie lange verblieb. Für das eingeworfene Bromkalium wird hieraus nach der jetzt üblichen Berechnung das Molekulargewicht 59.4 gefunden, während das Molekulargewicht des Bromkaliums fast genau das Doppelte, nämlich 119 beträgt. Bromkalium erhöht mithin den Siedepunkt einer nicht zu concentrirten, siedenden Kaliumoleatlösung, die ihrerseits ganz wie reines Wasser siedet, genau wie denjenigen dieses letzteren für sich allein.

2. Erucasäures Kalium, $C_{22}H_{42}O_2K$.

Das in der angegebenen Art dargestellte Salz ergab bei der Analyse einen Kaliumgehalt von 10.21 pCt., während sich für die obige Formel 10.41 pCt. Kalium berechnen. 30 g siedenden Wassers standen bei 2.385° ; um $3^h 50'$ wurden 2.14 g Kaliumerucat eingeworfen, welches nach 16 Minuten unter Einstellung des Thermometers auf 2.370° völlig zergangen war: nach weiteren 25 Minuten war das Thermometer constant bei 2.370° . Während des Versuches war der Barometerstand um ca. 0.8 mm gesunken, woraus sich wohl das geringe Sinken des Thermometers um 0.015° erklärt.

Erucasäures Kalium, in noch reichlicherer Menge in Wasser gelöst, giebt eine sehr dicke Seifenlösung, in welcher die regelmässige Dampfentwicklung und constante Temperatureinstellung bereits auf Schwierigkeiten stösst; sowohl das erhitzte Wasser wie der Dampf haben in diesem Falle ersichtlich bereits gegen relativ dicke Membranen anzukämpfen, woraus sich ihre Ueberhitzung, wie im analogen Falle für alle colloidalen Lösungen, als Folge einer Einschliessung in Membranen erklärt. Bei dem folgenden letzten Versuch mit Kaliumstearat wurde dieses leicht verständliche Verhalten absichtlich durch reichliche Einwürfe nochmals herbeigeführt, und festgestellt; dass dann — wenn der entwickelte Dampf ebensolche stärkere Membranen zu sprengen hat — in Folge der geleisteten Arbeit und Abkühlung des Dampfes auch eine Erhöhung der Siedetemperatur der colloidalen Lösung durch eingeworfenes krystalloides Salz schliesslich nicht mehr eintritt. Aus meiner Theorie der colloidalen Lösungen erklären sich alle diese Erscheinungen in der denkbar einfachsten Weise.

3. Stearinsäures Kalium, $C_{18}H_{35}O_2K$.

Stearinsäures Kalium, aus völlig reiner Stearinsäure mit metallischem Kalium dargestellt und durch die Analyse geprüft (gefunden 12.25 pCt. K, berechnet 12.14 pCt. für $C_{18}H_{35}O_2K$), wurde während eines sehr gleichmässigen Barometerstandes portionenweise in 30 g lebhaft siedenden Wassers eingetragen, das bei einer Temperatur von 2.434° der abgekürzten Skala einstand. Erster Einwurf von 0.2775 g Pastillen um $11^h 48'$; nach Einstellung der

nur etwa 1 cm hoch schäumenden, schwach getrübbten Lösung auf 2.438° geschah ein zweiter Einwurf von 0.4645 g Pastillen um 11^b 59'; nach nunmehriger Einstellung auf 2.441° erfolgte der dritte Einwurf von 0.769 g Pastillen um 12^b 10', worauf die Lösung wieder klar wurde und 2-3 cm hoch schäumte: das Thermometer blieb jetzt constant bei 2.448°, worauf um 12^b 30' nochmals 1.1265 g Pastillen eingegeben wurden. Nach deren Lösung blieb die Temperatur bei 2.446°, und stieg auch nach einem fünften Einwurf von 1.178 g nicht höher als auf 2.449°.

Die Lösung mit insgesamt 3.8155 g Kaliumstearat wurde jedoch so dick (was namentlich daher rührt, dass zwischen dem Siedepunkt des Wassers und dem Schmelzpunkt der Stearinsäure nur eine Temperaturdifferenz von 31° liegt), dass auf Zusatz von 0.299 g Bromkalium, in 1 cem Wasser gelöst, eine Aussalzung bereits begann, die Dampfblasen durch die unter Bildung dickwandigen Schaumes kochende Lösung sich mühsam hindurchkämpften und das Thermometer, trotz verstärkter Heizung, auf 2.433° sank.

Der Versuch zeigt, im Anschluss an das Vorausgehende, zwar deutlich, dass Kaliumstearat den Siedepunkt des Wassers ebenso wenig erhöht, wie andere Colloïds-substanzen, dass man aber auch zur Erzielung richtiger Erhöhungen für krystalloïde Salze sich an mässige Concentrationen der colloïdalen Lösung halten muss. Bei einer gewissen Dicke der Membranen giebt offenbar, wie schon bemerkt, der Dampf in Folge der geleisteten Arbeit an diese so viel Wärme ab, dass auch die durch das krystalloïde Salz hervorgebrachte Erhöhung für die Beobachtung wieder verschwindet.

Hierbei wirft sich fast von selbst die Frage auf, ob die nach meinen Ansichten vorhandene, molekular-membranöse Structur colloïdaler wässriger Lösungen in diesen eine Siedepunktserhöhung aus ähnlichem Grunde nicht aufkommen lässt und ob gerade deshalb die Siedetemperatur colloïdaler Lösungen mit der des Wassers zusammenfällt? eine Frage, auf die ich zurückzukommen gedenke.

Wie sich aus dem Vorstehenden ohne Weiteres ergibt, sind die Versuche von Kahlenberg und Schreiner (l. c.) in Bezug auf die von mir aufgeworfene Frage des colloïdalen Zustandes der Seifenlösungen unzulänglich; es erscheint daher überflüssig, jene Versuche, wie einige daran anschliessende Bemerkungen, im Einzelnen einer näheren Kritik zu unterwerfen. Jedenfalls ist die von denselben aufgestellte Behauptung, dass man starke Seifenlösungen nur zu einem unvollkommenen Sieden« bringen könne, welches sie als Pseudosieden« bezeichnen, für die von mir oben angegebenen, leicht controllirbaren Fälle und Concentrationen ganz unzutreffend. Damit bleibt auch die von mir gegebene Theorie der colloïdalen Lösungen, entgegen der Ansicht der Genannten, nach wie vor dasjenige, als was ich sie gab: eine den bekannten Thatsachen entsprechende, sehr wohl diactirbare, einfache Formulirung eines der schwierigsten Probleme.

Molekulargewichtsbestimmung der Seifen
in siedendem Alkohol.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass Seifen durch Alkohol nicht, wie durch Wasser, gespalten werden.

Schon früher habe ich kurz angegeben, dass Natriumoleat in weingeistiger Lösung ansehnliche Siedepunktserhöhungen giebt, die Frage nach der Molekulargrösse der Seifen in alkoholischer Lösung damals jedoch noch völlig offen gelassen. Die in Aussicht gestellten und seitdem auch ausgeführten Bestimmungen haben vor Allem gezeigt, dass Arbeiten mit wasserhaltigem Alkohol, obgleich dessen Siedecostante bei unzerstört löslichen Substanzen sich von derjenigen

0.180° erhöht, woraus sich das Molekulargewicht 180 ableiten würde, während sich 152.2 berechnet. Die Bestimmung wurde jedoch anscheinend durch die Schwerlöslichkeit des Heptylats in ganz absolutem Alkohol erschwert.

Kaliumheptylat, $C_7H_{15}O_2Na$. Dieses Salz, in siedendem Alkohol reichlich löslich, gab mit möglichst trockenem Alkohol wieder Zahlen, welche nur wenig niedriger, als das aus der Formel abgeleitete Molekulargewicht sind.

Alkohol g	Kaliumheptylat g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht ber. 169.28
15.87	0.959	0.452°	158.7
15.87	1.491	0.690°	156.5
15.87	2.370	1.097°	156.5

Natriumlaurin, $C_{12}H_{24}O_2Na$. Enthielt 10.37 pCt. Na, übereinstimmend mit der Berechnung 10.88 pCt. Na. Es wurden 0.5293 g Laurin in 17.84 g siedenden absoluten Alkohol eingeworfen, und erhöhten dessen Temperatur um 0.148°. Dieses führt mit Hilfe der üblichen Berechnung für Natriumlaurin zum Molekulargewicht 237.2, während sich 222.3 berechnet.

Natriummyristat, $C_{14}H_{28}O_2Na$. Das Salz war, wie die vorausgehenden, rein, denn es enthält 9.10 pCt. Na, anstatt 9.21 pCt. Die Siedetemperatur von 18.92 g absolutem Alkohol wurde durch einen Einwurf von 0.4787 g Natriummyristat um 0.116° erhöht, woraus das Molekulargewicht 253 folgt, in Uebereinstimmung mit der stöchiometrischen Zahl 250.8.

Natriumpalmitat, $C_{16}H_{32}O_2Na$. Dieses Salz, das leicht rein darzustellen ist, hatte in siedendem Alkohol nach der üblichen Bestimmungswiese ebenfalls das normale Molekulargewicht. 0.3543 g erhöhten die Siedetemperatur von 19.22 g Alkohol um 0.075°; hieraus berechnet sich das Molekulargewicht 282.6, während die Formel zu 278.4 führt. Ein zweiter Salzeinwurf ging nicht mehr ganz in Lösung.

Natriumoleat, $C_{18}H_{36}O_2Na$, wurde diesmal nicht, wie früher in wasserhaltigem Alkohol auf sein Molekulargewicht geprüft, sondern, nachdem der grosse Einfluss des Wassers auf das Resultat erkannt worden war, in absolutem, über Natrium destillirtem Alkohol; hierbei resultirte, wie in allen übrigen Fällen, das stöchiometrische Molekulargewicht.

Alkohol g	Natriumoleat g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht ber. 304.4
14.7	0.5045	0.181°	301.3
14.7	1.2078	0.273°	345.9
14.7	1.9925	—	{ nicht mehr ganz gelöst

Gelegentlich wurde noch ein Siedeversuch mit Kaliumoleat, $C_{18}H_{36}O_2K$, ausgeführt; dieses Salz ist auch in absolutem Alkohol in der Siedehitze reichlich löslich. 2.3725 g erhöhen die Temperatur von 22.15 g Alkohol um 0.355°; daraus berechnet sich das Molekulargewicht 347, während die obige Formel 320 fordert. Als nach Beendigung der Bestimmung in die siedende alkoholische Seifenlösung 1.5 cem Wasser eingeführt wurden, sank das Ther-

rometer um 0.09°, woraus sich das frühere, mit Natriumoleat und wasserhaltigem Alkohol (loc. cit.) erhaltene Ergebniss vollkommen erklärt.

Die Seifen sind mithin in siedendem, absolutem Alkohol zwar schwer, aber im Wesentlichen ohne Spaltung löslich. Von heissem Wasser werden sie dagegen, unter Zerlegung in ihre Componenten, sehr reichlich aufgenommen. Die Behauptungen des letzteren Satzes werden in der nachstehenden Mittheilung eingehender experimentell geprüft und erörtert werden.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

245. F. Krafft: Ueber die Krystallisationsbedingungen colloidaler Salzlösungen.

(KINGEGANGEN AM 16. MAI).

Die nachstehenden Versuche wurden ausgeführt, um aus den Erscheinungen bei der Krystallisation Schlüsse zu ziehen hinsichtlich des Zustandes der in Lösung befindlichen Salze.

Ich habe früher die Annahme gemacht, dass »colloidale Flüssigkeiten oder Lösungen, die verflüssigten Substanzen in molekularem Zustande enthalten,« und diesen Satz durch einen anderen ergänzt, wonach »colloidal verflüssigte Moleküle in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen rotiren«, wobei anzunehmen ist, dass sie sich durch die Rotation um einander gegenseitig im System fixiren. Hieraus lassen sich für die Theilchen eines flüssigen Systems bestimmte Structurverhältnisse ableiten, indem dieselben unter constanten Bedingungen dann periodisch immer wieder in dieselbe Lage zu einander kommen müssen.

Bei dieser Auffassung bietet einerseits der Uebergang von Colloidsubstanzen wie von Flüssigkeiten in den krystallisirten Zustand dem Verständnis keine wesentliche Schwierigkeit, insofern es sich einfach um ein Aufhören oder eine Aenderung der Bewegungsart und des gegenseitigen Orts der Moleküle handelt: und wenn andererseits ein colloidal gelöster Körper »gelatinirt« oder eine geschmolzene homogene Substanz »amorph« erstarrt, so wird bei diesen Vorgängen zwar zuletzt die Bewegung der Moleküle eine äusserst langsame werden, aber ihre räumlichen Beziehungen bleiben die sphäroidalen des flüssigen Zustandes und von diesem Standpunkte aus besitzt daher eine »amorphe« Substanz, ihre gleichmässige Erstarrung (z. B. aus dem Schmelzfluss) und, ihre homogene Beschaffenheit vorausgesetzt, eine ganz bestimmte Structur, die zwar von der Anordnung der Moleküle in einem Krystalle verschieden ist, aber sich doch damit vergleichen und viel eher als »globomorph«, denn als »amorph« bezeichnen lässt.

Da seit der Aufstellung der beiden obigen Sätze einige Zeit verstrichen ist, so halte ich eine etwas eingehendere Ausführung der bereits angedeuteten experimentellen Begründung derselben für zweckmässig, ehe ich die Anwendbarkeit dieser Anschauungsweise in der nachfolgenden Mittheilung auf einen complicirten, in Wahrheit jedoch verhältnissmässig einfachen Fall, den Färbeprocess, untersuche.

1. Die Lösung und Wiederabscheidung von Salzen als Folge von deren hydrolytischer Spaltung.

Die nachstehend mitgetheilten Versuchsdaten sprechen durchaus zu Gunsten des Satzes, dass ebenso in verdünnten, wie in concentrirten, wässrigen Lösungen der fettsauren Natriumsalze (Seifen), diese letzteren in hydrolytisch gespaltenem, molekularem Zustande vorhanden sind. Zugleich wird ersichtlich, dass die leichte hydrolytische Spaltbarkeit, oder, wenn man will, die Fähigkeit einer Hydratbildung (Bildung hydroxylhaltiger Substanzen), zugleich eine wesentliche Bedingung der leichten Löslichkeit der Seifen und anderer Salze in Wasser ist. Die Anwendung dieses Satzes auf Salze ist übrigens nur ein specieller Fall der allgemeinen Regel, die jeder Praktiker kennt: manche Substanzen sind in Wasser so gut wie unlöslich, gehen aber durch die An- oder Ein-Lagerung von Hydroxylgruppen in leicht wasserlösliche Verbindungen über; wie z. B. der Vergleich von Kohlenwasserstoffen mit Kohlehydraten, von Anhydriden einbasischer Säuren mit deren Hydraten zeigt. Ich nehme demgemäss z. B. bei der Auflösung des Natriumstearats in Wasser als hauptsächlichsten Process Zerlegung in Stearinsäure und Natriumhydrat an, nach der Gleichung: $C_{18}H_{35}O_2Na + H_2O = C_{18}H_{35}O_2H + NaOH$. Durch diese Spaltung wird, solange man einen grösseren Wasserüberschuss vermeidet, die fortdauernde Wechselbeziehung zwischen dem elektropositiven und elektronegativen Spaltungsproduct nicht aufgehoben, denn sonst könnten heisse concentrirte Natriumstearatlösungen nicht wasserhell sein und nahezu neutral reagiren. Trotzdem muss man aber die Spaltung annehmen, u. A. weil, wie ich gezeigt habe, die Lösungs- und Erstarrungs-Temperatur von Natriumstearat, das für sich erhitzt erst bei 260° unter Zersetzung schmilzt, in Gegenwart von wenig Wasser bei ca. 69°, also gerade bei der Schmelz- resp. Erstarrungs-Temperatur der freien Stearinsäure liegt. Man darf hieraus schliessen, dass die concentrirte Lösung von stearinsaurem Natrium resp. heisse Gelatinen dieses Salzes, freie Stearinsäure enthalten, und jeder andere Schluss würde mindestens sehr gezwungen erscheinen. Dieses um so mehr, als, wie ich nachstehend zeige, genau die gleiche Erscheinung sich in zahlreichen anderen Fällen wiederholt.

Auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung haben die HH. L. Bergfeld, sowie L. Hoeren (Dissertation Heidelberg 1898).

eine Reihe von reinen Natronseifen mit Sorgfalt dargestellt, analysirt und deren angemessen erwärmte, concentrirte Lösungen, welche bei einem höheren Procentsatz an gelöstem Salz in Gelatinen übergehen, auf die Erstarrungstemperatur geprüft. Die mit Palmitin-, Myristin-, Laurin-, ferner mit Oel- und Elaidin-, Eruca- und Brassidin-Säure angestellten Versuche bestätigten durchweg die am Natriumstearat von mir gemachte Beobachtung, indem stets die Bildung concentrisch krystallinischer oder globomorpher harter Massen (wofür unten ein- weilen kurz »krystallisiren« gebraucht werden mag) dicht unterhalb der Erstarrungstemperatur der freien Säure erfolgte. Dazu muss hervorgehoben werden, dass die im Einzelfalle immer nebenher bestimmten Schmelzpunkte der trockenen Natriumsalze, ganz wie beim Stearat, etwa 180–200° höher lagen, als die Schmelzpunkte der freien Säuren. Diese sehr grosse Differenz schliesst den Zufall bezüglich der Coincidenz von Erstarrungstemperatur der Fettsäuren und ihrer gelösten Natriumsalze aus und bestätigt die wesentliche Bedeutung, welche dem Wasser, als chemisch spaltendem (verseifendem) Agens bei der Auflösung solcher Salze zukommt.

Die Seifenlösungen wurden durch längeres Erwärmen der Natronseifen mit der betreffenden Menge Wasser um mindestens einige Grade über die Schmelztemperatur der freien Fettsäuren farblos und krystallhell erhalten und hierauf im Wasserbade unter zeitweiligem Rühren, mit thunlichster Vermeidung von Schaumbildung, allmählich erkalten gelassen. Die Versuchsergebnisse folgen in tabellarischer Zusammenstellung.

	Natriumstearat, $C_{18}H_{35}O_2Na$, Schmp. ca. 260°.			
	Stearinsäure, $C_{18}H_{35}O_2$, Schmp. 69.4°.			
	Aus 20-proc.	Aus 15-proc.	Aus 10-proc.	Aus 1-proc.
Das Salz krystal-	Lösung	Lösung	Lösung	Lösung
lisirt bei	69°	68°	68–67°	60°
	Natriumpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2Na$, Schmp. ca. 270°.			
	Palmitinsäure, $C_{16}H_{31}O_2$, Schmp. 62°.			
	Aus 20-procentiger	Aus 1-procentiger		
	Lösung	Lösung		
Das Salz krystallisirt bei	62–61.8°	45°		
	Natriummyristat, $C_{14}H_{27}O_2Na$, Schmp. ca. 250°.			
	Myristinsäure, $C_{14}H_{27}O_2$, Schmp. 53.8°.			
	Aus 20-procentiger	Aus 1-procentiger		
	Lösung	Lösung		
Das Salz krystallisirt bei	53–52°	31.5°		
	Natriumlaurinat, $C_{12}H_{23}O_2Na$, Schmp. ca. 255–260°.			
	Laurinsäure, $C_{12}H_{23}O_2$, Schmp. 43.6°.			
	Aus 25-proc.	Aus 20-proc.	Aus 1-proc.	
	Lösung	Lösung	Lösung	
Das Salz krystallisirt bei	45–42°	ca. 36°	ca. 11°	

Dieselbe Regelmässigkeit zeigt sich auch bei der Auflösung und namentlich für die Ausscheidungstemperatur der Natriumsalze der höheren Glieder der Oelsäurereihe. Auffallend beim ölsauren Natrium, aber schon bei anderen Colloidsubstanzen in ähnlicher Weise beobachtet, war die lange Zeitdauer, die bis zum Eintritt vollständiger Ausscheidung erforderlich ist; sowohl für concentrirte, wie für verdünnte Lösungen von Natriumoleat dauerte dieses Tage. Uebrigens hatte dann auch noch die Ausscheidung aus 1-procentiger Lösung die Zusammensetzung des normalen ölsauren Natriums, mit 7.25 pCt. Na (gef.), für dessen Formel sich 7.56 pCt. Na berechnen.

Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na$, Schmp. 232—235°.

Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Schmp. 14°.

	Aus 25-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	13—6°	0°

Natriumelaidat, $C_{18}H_{33}O_2Na$, Schmp. 225—227°.

Elaïdinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Schmp. 45°.

	Aus 20-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	45.5—44.8°	35°

Natriumerucat, $C_{22}H_{41}O_2Na$, Schmp. 230—235°.

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, Schmp. 34°.

	Aus 20-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	35—34°	27°

Natriumbrassidat, $C_{22}H_{41}O_2Na$, Schmp. 245—248°.

Brassidinsäure, $C_{22}H_{42}O_2$, Schmp. 60°.

	Aus 20-procentiger Lösung	Aus 1-procentiger Lösung
Das Salz krystallisirt bei	56°	42°

Aus den vorstehenden Beobachtungen folgt, dass die Krystallisationstemperatur der Natriumseifen aus wässrigen Lösungen wesentlich durch die Erstarrungstemperatur der in letzteren vorhandenen und nach meinen früheren Angaben durch indifferente Lösungsmittel quantitativ extrahirbaren, freien Fettsäure beeinflusst wird. Dieses ist stets um so mehr der Fall, als die letztgenannte Componente von hohem Molekulargewicht, für sich in Wasser nicht löslich und zu einer Hydratbildung nicht geneigt ist; ferner scheint es, dass für ein scharfes Hervortreten der Regelmässigkeit der in jeder Lösung herrschende labile Gleichgewichtszustand in irgend einer Form und an einer Stelle der Lösung unterbrochen werden muss, worauf ich unten eingehender zurückkomme. Indem die Fettsäuremoleküle zugleich mit der Seifenlösung unter die Schmelztemperatur der freien Säure abgekühlt werden, erhalten sie wieder die volle Fähigkeit polarer Anziehungen des krystallisirten Zustandes, die sich in den vorliegenden Fällen auch

auf das daneben rotirende Alkalimolekül erstrecken, sodass die Componenten wieder zur Seife zusammentreten, welche krystallinisch erstarrt. Die Krystallisationstemperatur stark verdünnter Lösungen wird allerdings immer durch das räumlich vorwiegende Wasser heruntergedrückt, indem letzteres die Fettsäure- und Alkali-Moleküle trennt, jedoch ist das Sinken der Krystallisationstemperatur, bei gleichmässiger Verdünnung, ein um so geringeres, je höher die Molekulargewichte der Säuren sind (vergl. diese Berichte 28, 2571; Verh. des nat.-med. Vereins zu Heidelberg, 1894, S. 313). Was die Rolle des Alkalis betrifft, so wird die Krystallisation um so schwieriger eintreten, als die Anziehung des Alkalis zum Wasser grösser ist: in weit höherem Maasse, als beim Na-ronhydrat ist das beim Kalihydrat der Fall, dessen Seifen noch tief unter die Krystallisationstemperatur der freien Fettsäuren gelatinös bleiben, wie ich mich an bekannte Thatsachen anknüpfend durch einige Versuche überzeugete. Dass diese Auffassung die richtige ist, ergibt sich andererseits aus der Unlöslichkeit der Lithionseifen in Wasser: diese werden kaum oder doch nur schwierig hydrolytisch gespalten und gelöst, weil in ihnen der freien Fettsäure keine, dem Alkali nur eine geringe Neigung zur Hydratbildung zukommt; insofern nähern sich die übrigens wenig bekannten Lithionseifen den ganz unlöslichen Seifen der ein fast unlösliches Hydrat bildenden Magnesia.

Auch für andere Salze, wenn nur eins von deren bei der Lösung in Wasser auftretenden Spaltungstücken an und für sich in Wasser nicht löslich und zu einer Hydratbildung nicht fähig ist, müssen sich in concentrirter wässriger Lösung ähnliche Regelmässigkeiten in Bezug auf die Krystallisationstemperatur zeigen, wie bei den Natronseifen, und dieses aus ganz analogen Gründen. In der That haben die Versuche diese Erwartung bei solchen Salzen bestätigt, für deren eine an und für sich in Wasser nicht oder kaum lösliche Componente der Schmelzpunkt bei einer für wässrige Lösungen leicht zu beobachtenden Temperaturhöhe liegt, und welche ausserdem in Folge ihrer Löslichkeit die Herstellung concentrirter Lösungen gestatten. Die Beobachtungen wurden mit den reinen Chlorhydraten einiger in Wasser schwerlöslicher, keine Hydrate bildender und bei mittleren Temperaturen schmelzender Amine und Hydrazine ausgeführt. Die concentrirten Lösungen solcher Ammoniumchloride krystallisiren unter den gewöhnlichen Bedingungen (s. u.) ganz augenscheinlich in der Nähe der Erstarrungstemperatur des freien Amins oder Hydrazins.

Hexadecylaminchlorhydrat, $C_{16}H_{33}.NH_2.HCl$. Dieses Salz, das nach Früherem in wässriger Lösung sich in ausgesprochener Weise wie ein Colloid verhält, erstarrte in 20procentiger Lösung zwischen 45 und 42° deutlich krystallinisch, während der Schmelzpunkt des freien Hexadecylamins bei 46° liegt. Zieht man hierzu in Erwägung,

dass das trockene Hexadecylaminchlorhydrat sich erst beim Erhitzen auf ca. 150° zersetzt, so ist der Zusammenhang der Krystallisationstemperatur des salzsauren Salzes aus wässriger Lösung, mit der Erstarrungstemperatur der freien Aminbase, deutlich zu ersehen. Wie das genannte Salz werden sich zweifellos auch alle übrigen hochmolekularen Aminsalze verhalten.

Untersucht wurden ferner die salzsauren Salze des *p*-Toluidins, Schmp. 45°; des Cumidins, Schmp. 63°; des *p*-Tolyldiazins, Schmp. 61°, sowie des *o*-Tolyldiazins, Schmp. 60°. Obwohl die trockenen Chlorhydrate dieser aromatischen Basen erst bei 190—240° schmelzen, lösen sich diese Chlorhydrate bereits bei der weit niedrigeren Schmelztemperatur der freien Basen in Wasser sehr reichlich auf und krystallisieren auch in gleicher Temperaturhöhe wieder aus; sämtliche Versuche wurden wiederholt ausgeführt.

Salzsaures *p*-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; Schmp. 236°.

p-Toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$; Schmp. 45°.

Gewicht des Salzes	Gewicht des Wassers	Procentgehalt der Lösung	Krystallisiert aus heftig bewegter Lösung	Krystallisiert aus ruhig abkühlender Lösung
g	g	pCt.		
4	4	50	bei 70°	bei 61—59°
4	5	44.5	» 58°	» 50°
4	6	40	» 53°	» 44°
4	7	36	» 42°	» 37°
4	8	33.3	» 35°	» 31°

Salzsaures Cumidin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; Schmp. ca. 240°.

Cumidin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$; Schmp. 63°.

Gewicht des Salzes	Gewicht des Wassers	Procentgehalt der Lösung	Krystallisiert aus heftig bewegter Lösung	Krystallisiert aus ruhig abkühlender Lösung
g	g	pCt.		
4	4	50	bei 80°	bei 65—68°
4	5	44.5	» 72°	» 58°
4	6	40	» 61°	» 49.5°
4	7	36	» 52°	» 41°
4	8	33.3	» 42°	» 35°

Den alkylirten Aminen nähern sich die alkylirten Hydrazine bezüglich der Schwerlöslichkeit in Wasser und geringen Neigung zur Hydratbildung; dem entspricht das Verhalten ihrer leicht löslichen Salze bei der Ausscheidung aus Wasser, indem letztere unter den gewöhnlichen Bedingungen auch hier in augenscheinlichem Zusammenhang mit der Erstarrungstemperatur der freien Hydrazine steht. So krystallisiert beispielsweise das *p*-Tolyldiazinchlorhydrat von

der Formel, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, welches sich in trockenem Zustande erst bei $195\text{--}196^\circ$ unter Verflüssigung zersetzt, aus 20-procentiger, filtrirter und im Proberohr sich selbst überlassener Lösung bei 54° aus, also nur wenig unterhalb des Schmelzpunktes 61° des *p*-Tolyldiazins. Für das isomere *o*-Tolyldiazinchlorhydrat wurde unter genau denselben Bedingungen in 20-procentiger Lösung die Krystallisationstemperatur 46° beobachtet, also nur wenig tiefer liegend, als der Schmp. 60° der freien Base, aber sehr tief unterhalb der bei ca. 190° liegenden Verflüssigungstemperatur des trockenen Salzes.

Es schien von Interesse, die Versuche nicht blos mit dazu besonders geeigneten Salzen anzustellen, sondern auch auf das, wegen der grossen Krystallisationstendenz seiner Salze anfänglich auch »Krystallin« genannte Anilin auszudehnen; auch hier, wo dies kaum erwartet werden konnte, deutet die Krystallisationstemperatur den (auf kryoskopischem Wege leicht nachweisbaren) gespaltenen Zustand des Chlorhydrats in wässriger Lösung an, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.

Salzsaures Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; Schmp. 194° (uncorr.)
Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$; Schmp. -8° .

Gewicht des Salzes g	Gewicht des Wassers g	Procentgehalt der Lösung pct.	Krystallisationstemperatur
6	4	60	44°
5	4	55.5	34°
4	4	50	20°
2.66	4	40	15°
1	4	20	-7°

Ein Abkömmling des Anilins mit sehr grosser Krystallisationsfähigkeit und dabei relativer Schwerlöslichkeit seiner Salze ist das Phenylhydrazin; in der That krystallisirte aus einer Lösung von 2 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 6 g Wasser das Salz beim langsamen Erkalten des in heisses Wasser eingetauchten Proberohres schon bei 80° theilweise wieder aus. Berücksichtigt man jedoch, dass das benutzte Chlorhydrat im trockenen Zustande erst bei $235\text{--}238^\circ$ schmolz, so ist eine Annäherung der Krystallisationstemperatur des gelösten Salzes (die zu dem in dem unten zu beschreibenden Uebersättigungsapparat bis auf 48° hinuntersank) an den Schmp. 23° des freien Phenylhydrazins doch noch zu constatiren. Immerhin zeigt dieser Fall, wie der des Anilins, dass der Zusammenhang der Krystallisationstemperatur der Salze aus concentrirter wässriger Lösung mit dem Erstarrungspunkt der freien Componente um so mehr zurücktritt, je ärmer an Alkylen (resp. wasserlöslicher oder befähigter zur

Hydratbildung) die Componenten sind und je ausgesprochenere chemische Functionen (polare Anziehungen) sie, wenn man das Gesamtmolekül betrachtet, haben. Daher verschwindet z. B. bei niederen Phenolen und Carbonsäuren die Regelmässigkeit fast ganz.

Benzoylacetonnatrium, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot CH_3$. Um die Allgemeingültigkeit der aufgefundenen Krystallisationsregelmässigkeit nachzuweisen, habe ich noch einen Versuch in derselben Richtung in der Gruppe der schwerlöslichen und salzbildenden β -Diketone ausführen lassen. Benzoylacetone, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, vom Schmp. 60° , giebt mit Natronlauge ein Natriumsalz, das in trockenem Zustande an der Luft erst bei 200° anfängt sich zu zersetzen und bei 245° zusammenschmilzt; durch Kochen mit Wasser wird es dagegen in benzoösaures Natrium und Aceton zerlegt. Trotzdem ist man bei einiger Vorsicht im Stande, das Salz aus nicht zu hoch erwärmter wässriger Lösung umzukrystallisiren; dabei zeigte sich, dass eine aus 1 g Benzoylacetone und 0.26 g Natrium in der Wärme bereitete Lösung des Salzes, aus 3.44 g Wasser bei 47.5° auskrystallisirte; bei 65° wieder völlig gelöst, schied sich das Salz noch ein zweites Mal bei 47.5° aus. Der nahe Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt des vorliegenden 1.3-Diketons und der Krystallisationstemperatur seines Natriumsalzes ist damit erwiesen, und auch hier liegt die Annahme nahe, dass in der Lösung die kleinsten Theilchen des Natronhydrates um die freien Moleküle des Benzoylacetons rotiren.

Die vorliegenden Beispiele, die sich natürlich bei richtiger Auswahl der Salze ganz beliebig vermehren liessen, zeigen also, ganz wie das schon früher (diese Berichte 29, 1340) mitgetheilte Beispiel des Natriumstearats, dass die Krystallisationstemperaturen der Salze, deren eine Componente (Säure oder Base) eine in Wasser unlösliche und zur Hydratbildung nicht geneigte Substanz ist, sich dem Erstarrungspunkte der betreffenden Componente merklich nähern, dagegen vom Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes sehr weit entfernt sind. Eine Erklärung dieser auffallenden Regelmässigkeit lässt sich nur durch die Annahme geben, dass in solchen wässrigen Lösungen die freie Säure und die freie Base um einander rotiren; treten dazu noch sämtliche Moleküle der gelösten Substanz in directe Beziehungen zu einander, so gehorchen sie den Gasgesetzen nicht mehr, wie man das für die »krystalloid« gelösten Salze annimmt, die Lösung geht in ein zusammenhängendes, Blasen und Membranen bildendes Ganzes über — sie wird eine colloïdale.

2. Die Krystallisation von Salzen erfolgt unter Zerstörung des in Lösung befindlichen Systems; diese Zerstörung kommt um so weniger zum Ausdruck, je niedriger unter sonst gleichen Umständen die Krystallisationstemperatur ist.

Auch der zweite, früher (diese Ber. 29, 1341) aufgestellte Satz, dem zufolge »colloidal verflüssigte Moleküle in sehr kleinen geschlossenen Bahnen oder Oberflächen um einander rotiren«, lässt sich schon mit Hilfe der Erscheinungen bei der Krystallisation von Salzlösungen auf seine Richtigkeit prüfen.

Die Bestimmung der Krystallisationstemperatur wässriger Seifen- resp. Salz-Lösungen wurde in den oben beschriebenen Fällen in dünnwandigen Probecylindern ausgeführt, die in ein passend erwärmtes und sich langsam abkühlendes Becherglas mit 600—800 ccm Wasser eintauchten. Die Probecylinder, deren innere Temperatur ein Thermometer angab, waren durch einen locker aufgesetzten Wattepfropf verschlossen, der eine Verdunstung der Feuchtigkeit verhinderte, die sich vielmehr im Wattepfropf condensirte und an den Wänden zur wässrigen Lösung zurückfloss, so die Bildung einer vorzeitigen Krystallhaut verhindernd.

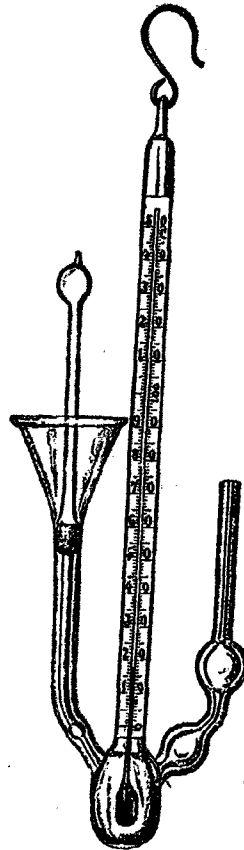
Bei derartigem Arbeiten sind für die Seifen Störungen aller Art von nur geringem Einfluss auf den rascheren oder langsameren Eintritt sowie auf die Form der Krystallisation; die Temperatur derselben hält sich innerhalb sehr geringer Grenzen, und ihre Form ist stets die concentrische oder sphäroïdale. Es erklärt sich dies leicht, wenn man die obige Anschauung annimmt, wonach die colloidalen Lösungen die gelöste Substanz als ein zusammenhängendes, sehr stabiles System von Molekülen enthalten, dessen Einzelmoleküle in Folge ihrer bereits vorhandenen gegenseitigen Anziehung bei der Orientirung zu Krystallen nicht weiter als bis in die Nähe der noch nicht veränderten benachbarten colloidalen Membranen wandern können. Bei den Salzen mit niedrigem Molekulargewicht, den sogen. Krystalloïden, wie z. B. den oben- genannten Chlorhydraten des Toluidins und Cumidins, bleibt die Krystallisationstemperatur, wenn man unter den angegebenen Vorichtsmaassregeln arbeitet, immer dieselbe und liegt, bei Erfüllung der genannten Voraussetzungen, in der Nähe des Erstarrungspunktes der nicht wasserlöslichen Componente. Die Form des Auskrystallisirens unterschied sich dagegen hier, bei der angewandten üblichen Arbeitsweise, deutlich von der sphäroïdalen der reichlich gelösten hochmolekularen Salze. Stets erschienen gut ausgebildete Krystallindividuen, deren Wachsen sich beobachten liess, wobei sie die zunächst befindliche Lösung ihres Salzgehaltes beraubten und schliesslich zu Boden stürzten, auf welchem sich so ein Trümmerfeld von grösseren oder kleineren Krystallen ansammelte. Augenscheinlich erlitt bei diesem Vorgang das vorher in der Lösung vorhandene molekulare Gleichgewicht eine sehr tiefgehende Störung.

Es fragt sich nun, ob diese Störung bei Salzen von grösserer Krystallisationstendenz sich auf das weit geringere Maass reduciren lässt, mit welchem sie, wie unvermeidlich bei einer jeden Krystalli-

tation, bei den sogen. Colloiden auftritt: in dem Sinne, dass ein Stürzen der Krystalle während ihres Wachsens durch grössere Lösungsräume möglichst ausgeschlossen wird. Wenn es unter geeigneten Bedingungen gelingt, allgemein auch aus krystalloiden Salzlösungen mehr oder weniger vollkommen am Platze ihrer Entstehung verbleibende, concentrisch oder sphäroidal geordnete Krystalle zu erzeugen, dann kommt man zu dem wichtigen Schlusse, dass alle wässrigen Salzlösungen, geeignete Bedingungen vorausgesetzt, in Bezug auf die sphäroidale Configuration ihrer um einander rotirenden Bestandtheile übereinstimmen: oder dass der zweite der von mir aufgestellten Sätze wie auch der erste, auf alle Lösungen (und auf alle tropfbar flüssigen Substanzen überhaupt) anwendbar ist.

Die Versuche haben dieses Problem in durchaus positivem Sinne entschieden. Um die Störungen bei der Krystallisation möglichst auszuschliessen, wurde ein Apparat (s. d. Fig.) benutzt, in dessen eiförmiges, 2—3 ccm enthaltendes Krystallisationsgefäss ein Thermometer eingeschmolzen war. Während der ganze Apparat, bis über das Niveau der einzufüllenden heissen Lösung in fast siedendes Wasser eingetaucht ist, filtrirt man die zu prüfende Lösung durch ein seitlich angeschmolzenes Trichterrohr ein, während hierbei die Luft durch ein gegenüber befindliches Capillarrohr austritt, in welches zwei kleine kugelförmige Erweiterungen eingeschmolzen sind. Der Trichter wird durch einen eingepassten Glasstöpsel verschlossen, das Capillarrohr durch einen frisch ausgekochten Kautschukschlauch mit Klemmschraube. Diese Apparate wiegen leer nur 16—18 g und wurden mir von De-saga geliefert.

In einem solchen Krystallisationsgefäss kann, wenn es sorgfältig gefüllt und verschlossen wurde, beim langsamen Erkalten in warmem Wasser keine oberflächliche Verdampfung des Lösungsmittels, noch zu rasche oder ungleichmässige Abkühlung der Lösung eintreten; Staub oder Keime lassen sich, wenn man mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure gereinigt hat, leicht ausschliessen, und grössere Oberflächen (Spannungen) sind völlig vermieden. Hat man den Apparat durch Einfiltriren der heissen,



möglichst reinen Salzlösung gefüllt und verschlossen, so erhitzt man das Wasser des Becherglases, in welches der Uebersättigungsapparat eingehängt ist, noch für einige Minuten zum Sieden, um der Uebersättigung sicher zu sein, und lässt sodann erkalten. Wenn man die angegebenen und einige andere, selbstverständliche Vorsichtsmaassregeln beobachtet, dann nimmt man in diesem Kugelsystem auffallende Uebersättigungserscheinungen wahr. Das gemeinsame, von mir von vornherein erwartete Merkmal der Krystallisationen aus solchen, um $40-60^{\circ}$ übersättigten Lösungen ist die äusserst regelmässige Kugel- oder Sphäroform der Ausscheidungen, deren Temperatur übrigens sehr von der Vorsicht und Erfahrung des Beobachters abhängt.

Je tiefer die Temperatur der Ausscheidung sinkt, um so vollkommener zeigt sich die sphäroïdale Form der Ausscheidung, die meist von einem Punkte der inneren Wand sich wie eine räumliche Welle mit sehr regelmässiger Begrenzungsfläche rasch kugel- (resp. halbkugel-) förmig fortpflanzt und so vollständig an demjenigen Platze erfolgt, wo sich vorher die gelösten Moleküle befanden, dass niemals überstehende, ihres Salzinhalts beraubte Flüssigkeit oder Mutterlauge sichtbar wird. Die Erscheinung solcher Krystallisationen »unter möglichstem Ausschluss aller äusseren Störungen des in der Lösung vorhandenen labilen Gleichgewichtes« bildet daher eine wesentliche Ergänzung derjenigen Resultate, die nach den oben mitgetheilten Tabellen in offenen Cylindern erhalten werden, in denen man die höchst möglichen Krystallisationstemperaturen anstrebt, etwa wie das beim Arbeiten in einem Raoult'schen Apparat für die Bestimmung von Gefrierpunkterniedrigungen der Fall ist.

Während es sich im letzteren Falle, aus den angegebenen Gründen, um die Ermittlung eines Maximums der möglichen Krystallisationstemperatur von Salzen aus ihren wässrigen Lösungen handelt, handelt es sich in dem »Uebersättigungsapparat« um die andere wichtige Frage, ob die Form der Krystallisation bei thunlichstem Ausschluss von Störungen — und somit auch die Configuration resp. Bewegungsart des vor der Krystallisation in Lösung befindlichen Systems selbst — in einem directen Zusammenhang mit der Kugel- form des tropfbar flüssigen Zustandes steht. Diese Frage wird durch die vorliegenden Versuche bejahend beantwortet, die eben nur dann verständlich sind, wenn man annimmt, dass die gelösten Salzteilchen in der Lösung in kleinen, geschlossenen, wesentlich sphärischen Bahnen rotiren. Ein wesentlicher Unterschied zwischen krystalloïden und colloïdalen Salzlösungen ist also auch hiernach nicht vorhanden, sondern nur ein gradueller, sobald man die Aufgabe auf mechanisches Gebiet — das einzige, auf welchem sie wird gelöst werden können — überträgt: zugleich sieht man aber auch, dass die Frage mit der-

jenigen nach der Natur des tropfbar flüssigen Zustandes selbst zusammenfällt (vergl. diese Berichte 29, 1341).

p-Toluidinchlorhydrat, $\text{OH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Wie oben mitgeteilt, krystallisierte dieses Salz im Reagenzylinder aus 50-procentiger wässriger Lösung stets bei etwa 70° , wenn die Lösung durch einen Rührer bewegt wurde, und etwa 10° tiefer, wenn man ruhig stehen liess. Als die Abkühlung einer ähnlichen Lösung im Uebersättigungsapparat vorgenommen und hierbei zur Vermeidung ungleichmässiger und zu schneller Kühlung auch ein Thermometer in das Wasser des Becherglases, in das der Apparat eintauchte, eingehängt wurde, erfolgte Krystallisation erst, als das innere Thermometer 18° , das äussere 19° anzeigte, rasch und mit sphäroidaler Oberfläche fortschreitend; nachdem die Krystallisation durch Erwärmen wieder aufgelöst war, wurde der Versuch wiederholt, und dabei nochmals die Temperatur von 18° abgelesen. Die Lösung enthielt 49 pCt. festes Salz, während nach einer besonderen Bestimmung bei 16° nur 20.3 pCt. saures *p*-Toluidin in Wasser löslich sind, wenn sog. Uebersättigung vermieden wird.

s-Pseudocumidinchlorhydrat, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Im Probierrohr krystallisierte eine umgeführte 40-procentige Lösung des genannten Salzes bei 65 – 61° , je nach den Nebenumständen, also nahe beim Erstarrungspunkt 63° der Base. Im Kugelapparat erfolgte die Krystallisation einer 40.7-procentigen Lösung dagegen erst bei 8° (Temperatur des Kühlwassers 6°) und der Anblick der sehr gleichmässig wie eine Welle von der Wandung aus durch die Lösung sich fortsetzenden Krystallisation war im betreffenden Moment derjenige einer vollkommenen Halbkugel. Die Krystallisation erfüllte rasch die ganze Flüssigkeit und vorübergehend stieg das innere Thermometer auf 13° . Eine Controllbestimmung ergab, dass bei 9.5° 100 Theile einer sog. gesättigten Lösung nur 8.7 Theile Cumidinchlorhydrat enthalten.

o-Tolyldiazinchlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Eine 20-procentige Lösung dieses Chlorhydrats krystallisiert im Reagenzylinder unter Umrühren, wie schon angegeben, bei 46° , und sich selbst überlassen bei 43° . Im Uebersättigungsapparat zeigte dieselbe Lösung bei 0° noch keine Krystallisation, weshalb die Abkühlung in Alkohol fortgesetzt wurde. Bei -8° trat dann reichliche Krystallisation ein, indem sehr regelmässig concentrisch gruppirte Nadeln entstanden, die schnell und gleichmässig wuchsen und bei ihrer Berührung mit dem Thermometer dessen Temperatur auf -2° steigen liessen. Ein Controllversuch mit neuer Lösung lieferte dasselbe Resultat. Ein dritter Versuch mit 25-procentiger Lösung ergab im Reagenzylinder Krystallisation schon bei 53° , im Kugelapparat dagegen erst bei -0.7° , langsam und gleichmässig durch die Lösung sich fortpflanzend.

p-Tolyldiazinchlorhydrat krystallisiert aus 20-procentiger Lösung im Reagenzylinder, wenn man stark umrührt, bei 58° , beim ruhigen Stehenlassen bei 54° . Im Uebersättigungsapparat liess sich diese Salzlösung bis auf 35° abkühlen, wo dann die Ausscheidung sich warzenförmig sehr rasch durch die ganze Lösung fortsetzte.

Phenylhydrazinchlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, begann im Probierrohr aus 25-procentiger Lösung schon bei 80° zu krystallisieren. Im Uebersättigungsapparat erfolgte mit einer noch stärkeren Lösung die Krystallisation bei 48° kugelförmig, wie mit einem Schlage, und das Thermo-

meter stieg dabei auf 51°; die Analyse ergab in dieser Lösung einen Salzgehalt von 36.7 pCt. — Sehr concentrirte Lösungen von besonders krystallisationsfähigen Salzen geben, wie natürlich, nur schwer Lösungen von grosser Uebersättigung; immerhin krystallisirte selbst eine 60-procentige Lösung von salzsaurem Anilin, die im Proberohr schon bei 44° Salz ausschied, im Kugelapparat erst bei 30°; in solchen der Uebersättigung ungünstigen Fällen tritt selbstverständlich auch die sphäroidale Fortpflanzung der Ausscheidung weniger deutlich hervor.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

246. F. Krafft: Ueber colloïdale Salze als Membranbildner beim Färbeprocess.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Wenn man davon ausgeht, dass Seifenlösungen unter geeigneten Temperatur- und Concentrations-Bedingungen das Verhalten colloïdaler Lösungen zeigen, so erscheint ihr Einfluss in der Färberei und Druckerei unter einem neuen, ganz bestimmten Gesichtspunkt. Stellt man nämlich die Seifen mit den übrigen Fixationsmitteln und Beizen, die sich in der Praxis eingebürgert haben, zusammen, dann kommt man fast von selbst zur Wahrnehmung, dass diese Substanzen sämtlich in die Kategorie der Colloïdschubstanzen (oder wenn man will: der wenig reactionsfähigen Klebstoffe) gehören. Aus dieser Sachlage ergibt sich, wie ich nachstehend darthun werde, das sehr einfache, aber wichtige Resultat, dass das Färben in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine Ausscheidung colloïdaler (klebender und widerstandsfähiger) Salze auf oder in der Faser ist. Beispielsweise wird man durch diese Auffassung in den Stand gesetzt, die bisher unklare Bedeutung der Fettsäuren des Türkischrothöls in bestimmtem Sinne untersuchen zu können.

Hierbei wirft sich jedoch zunächst vor allem die Frage auf, ob die colloïdalen, blasen- oder membran-bildenden Eigenschaften der wasserlöslichen Seifen in irgend einer Form sich auch in den unlöslichen Seifen wiederfinden, und wenn das der Fall ist, ob hierdurch die Rolle dieser unlöslichen colloïdalen Seifen und anderer unlöslicher colloïdaler Salze beim Färbeprocess der Aufklärung genähert werden kann. Die nachfolgenden Beobachtungen werden zeigen, dass dieses der Fall ist. Bei der Untersuchung unlöslicher Seifen und anderer colloïdaler Salze nimmt man sofort wahr, dass dieselbe sich durchweg nicht amorph, sondern »globomorph«, d. h. in der Form mikroskopischer, äusserst regelmässiger, sphäroidaler Gebilde ausscheiden, die einzeln oder zu mehreren leicht zu sehr dünnen, biegsamen und elastischen Membranen zerdrückt werden

können, welche die Fähigkeit des Anhaftens an Oberflächen fester Körper besitzen. Die Salze verlieren diese Eigenschaft nicht, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur beliebig lange an der Luft oder auch im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure liegen lässt. In der Nähe ihrer grossentheils tief liegenden Schmelztemperaturen gehen die unlöslichen Seifen in gelatineartige, plastische und zu äusserst dünnen Fäden ausziehbare Massen über; bei sehr starker Abkühlung dagegen erhärten sie unter mehr oder weniger vollständigem Verlust ihrer Plasticität.

Die freien Farbstoffe.

Man macht zwar in der Farbechemie meist keinen durchgreifenden Unterschied zwischen dem Farbstoff des Handels einerseits, und der damit unter Zuziehung von Fixationsmitteln und Beizen auf oder in der Baumwollfaser erzeugten Farbe oder Färbung andererseits — nichtsdestoweniger ist aber ein solcher greifbarer Unterschied thatsächlich vorhanden und es erscheint auch nicht allzu schwierig, festzustellen, wodurch derselbe bedingt ist, wie er beim Aufsteigen in der langen Reihe der Farbstoffe immer geringer wird, und schliesslich bei sehr hochmolekularen, salzartigen Farbstoffen — den direct färbenden Baumwollfarbstoffen etc. — ganz verschwindet.

Die Farbstoffe mit niedrigem Molekulargewicht und geringem Färbevermögen haben nämlich, für sich betrachtet, entweder keine deutlich hervortretenden, colloidalen Eigenschaften, oder sie besitzen solche nur in unvollkommener Weise. Um mit ihnen echte (klebende und widerstandsfähige) Färbungen (Lacke) auf der Baumwollfaser zu erzeugen, muss man sie in unlösliche colloidale Verbindungen überführen. Hierzu dienen colloidale Fixationsmittel: bei basischen Farbstoffen benutzt man vorzugsweise die Seifen und das colloidale Tannin; bei sauren Farbstoffen hat die Praxis in langjähriger Erfahrung gerade diejenigen metallischen Beizen als besonders brauchbar erkannt, welche selbst Colloidsubstanzen sind, nämlich Eisenhydroxyd, Chromhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Zinnhydroxyd.

Im Gegensatz zu der vorgenannten Farbstoffgruppe, aber durch zahlreiche Zwischenglieder mit derselben verknüpft, befindet sich das Verhalten z. B. der hochmolekularen Azofarbstoffe, welche die Baumwolle direct zu färben vermögen. Diese Fähigkeit findet unter dem von mir angegebenen Gesichtspunkt darin ihre einfache Erklärung, dass diese salzartigen Präparate, wie unten gezeigt werden wird, selbst bereits in Wasser schwer lösliche oder mit Wasser quellende Colloidsubstanzen sind. Dieselben lassen sich daher theils schon ohne Weiteres auf der Faser fixiren, theils dadurch, dass man sie in Gegenwart der Faser durch Kochsalzlösung aussalzt.

Eine Anzahl von Versuchen über diese Fragen wurden auf meine Veranlassung durch die HHrn. A. Strutz, W. Hofmann und G.

Preuner ausgeführt, deren Antheil an der Arbeit sich aus ihren Inaugural-Dissertationen (Heidelberg 1898) ergibt. Nachstehend erlaube ich mir, über diese Versuche zu berichten. Es sollen hier zunächst einige wasserlösliche Handelsfarbstoffe von nur mässig grossem Molekulargewicht, nämlich Fuchsin, Methylviolet und Methylenblau etwas näher unter dem angegebenen Gesichtspunkt betrachtet werden.

Wie bei den Seifen erhält man auch bei diesen Substanzen normale, weitergehende Spaltung ausschliessende Werthe, wenn man ihr Molekulargewicht in absolutem, über Natrium destillirtem und vor der Berührung mit der feuchten Luft geschütztem Alkohol durch Ermittelung der Siedepunkterhöhung dieses Lösungsmittels bestimmt. Die Farbstoffe wurden, nachdem sie auf ihre Reinheit, namentlich auf die Abwesenheit eines Aschengehalts, geprüft worden waren, noch mit ihrem Wassergehalt in einer Schraubenpresse, deren Gewinde vor Berührung mit der Substanz geschützt war, in die Form von Pastillen gebracht, die unter diesen Bedingungen leicht herstellbar sind. Lässt man diese Farbstoffpastillen, in ein dünnwandiges Wägegglas eingefüllt, im Vacuum bis zur Gewichtconstanz stehen, so verlieren sie ihren Wassergehalt vollständig und haben ausserdem eine nicht sichtbare Porosität angenommen, welche ihren verhältnissmässig leichten Zerfall im siedenden Alkohol und ihre vollständige Lösung sichert. Um auf die letztere zu prüfen, wurde übrigens nach Beendigung eines jeden Versuchs die noch heisse Lösung rasch durch ein feinmaschiges Battiatuch gegossen. Die zu den stöchiometrischen Werthen des Molekulargewichts führenden Bestimmungen ergeben sich aus den nachstehenden Tabellen.

Rosanilinchlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_3Cl$. Mol.-Gewicht = 337.

$C_2H_5.OH$ R	Substanz K	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht
16.0	0.8546	0.093°	330.5
16.0	0.7776	0.172°	325
16.0	1.0756	0.225°	343.6

Methylviolet, $[C_8H_4.N(CH_2)_2C(:C_6H_4:N(CH_2)_2Cl)]$
Mol.-Gewicht = 407.9.

$C_7H_5.OH$ R	Substanz K	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht
15.8	0.3880	0.070°	403.5
15.8	1.0203	0.184°	403.6
15.8	1.6663	0.288°	421.1

Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Mol.-Gewicht = 319.8.

$C_2H_5.OH$ g	Substanz g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht
19.0	0.4640	0.087°	321.4
19.0	1.1978	0.212°	342.7

Obwohl die Siedepunkteconstanten des wasserhaltigen Alkohols nur wenig von derjenigen des absoluten abweicht, findet man auch hier, wie bei den Seifen, viel zu grosse Molekulargewichte, wenn man die obigen Vorsichtsmaassregeln unterlässt, und wenn man mit wasserhaltigem Alkohol arbeitet; so wurde einmal für das Methylenblau der Werth 442 gefunden.

Ueber das Verhalten der vorstehenden drei Farbstoffe in rein wässriger Lösung habe ich bereits früher (diese Berichte 29, 1334) angegeben, dass »diese Salze zwar keinen eigentlichen Colloidcharakter besitzen, immerhin aber durch die anormale Grösse ihrer Moleküle in wässriger Lösung eine dahingehende Tendenz deutlich verrathen«. Die damalige Angabe, dass nach vorläufigen Versuchen die aus der Siedepunkterhöhung berechneten scheinbaren Molekulargewichte die stöchiometrischen um etwa das Doppelte übertreffen, ist durch neuere Bestimmungen, die nachstehend folgen, bestätigt worden. Es wurden diesmal ungetrocknete Pastillen ins siedende Lösungsmittel eingebracht und ihr Wassergehalt bei der Rechnung berücksichtigt.

Rosanilinchlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_3Cl + 4H_2O$.
Mol.-Gewicht (wasserfrei) = 337.

Wasser 22.75 g	Substanz g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht (scheinbares)
22.99	0.9207	0.040°	520.6
22.28	1.8464	0.089°	589.9
22.49	2.8423	0.102°	617.0

Methylviolet, $C_{25}H_{30}N_3Cl + 8H_2O$. Mol.-Gewicht
(wasserfrei) = 407.9.

Wasser 20.85 g	Substanz g	Siedepunkts- Erhöhung	Mol.-Gewicht (scheinbares)
21.05	0.5536	0.017°	804.5
21.59	2.0893	0.060°	833.7
22.42	4.3890	0.117°	870.4

Methylenblau, $C_{16}H_{18}N_3SCl + 2H_2O$. Mol.-Gewicht
(wasserfrei) = 319,8.

Wasser 22.72 g	Substanz g	Siedepunkt- Erhöhung	Mol.-Gewicht (scheinbares)
22.80	0.6902	0.049°	331.2
22.96	1.9569	0.090°	492.4
23.13	3.3037	0.140°	530.5

Die sich ergebenden Molekulargewichte sind in dem bereits für die Seifen besprochenen Sinne »scheinbares« und so berechnet, dass in der Formel der Zahl p (Substanz auf 100 g des Lösungsmittels) das jedesmal angegebene Trockengewicht der Substanz zu Grunde gelegt, das sogen. Krystallwasser dagegen zum Lösungswasser hinzuaddirt wurde. Das Resultat zeigt, dass die Moleküle der drei Farbsalze in siedendem Wasser scheinbar nicht nur nicht gespalten, sondern auf etwa das Doppelte vergrössert sind; die grösste Wahrscheinlichkeit spricht dafür, dass dieses Ergebnis von einem »unvollkommenen Colloidzustand« der Farbstoffe herrührt. Wahrscheinlich ist es auch nicht Zufall, dass (entsprechend dem immer stärkeren Hervortreten der colloidalen Eigenschaften beim Aufsteigen in der homologen Reihe der Natronseifen) die geringste Abweichung vom zu erwartenden Resultat beim Farbsalz mit dem niedrigsten Molekulargewicht (dem Methylenblau), die stärkste Abweichung aber beim Farbstoff mit dem grössten Molekulargewicht (dem Methylviolet) auftritt. Dass aber das scheinbare Molekulargewicht nur Folge des colloidalen Zustandes (also der molekularen Bewegungsform) der in Wasser gelösten Farbsalze ist, in Wirklichkeit jedoch gesplattene Moleküle sich in Lösung befinden, dafür sprechen zahlreiche, namentlich dem Färber bekannte Thatsachen.

Fixationsmittel und Beizen.

Farbstoffe der vorstehenden Art vermögen bekanntlich die Baumwollfaser nur unecht zu färben, und wird die Färbung durch kaltes Wasser langsam, durch siedendes rasch und fast vollständig entfernt. Echte, widerstandsfähige Färbungen erhält man dagegen mit solchen Farbstoffen basischen Charakters wie schon bemerkt dadurch, dass man sie mit Hilfe der Fixationsmittel oder Beizen in unlöslich colloidale Salze überführt.

Während ich, um die Fixirung basischer Farbstoffe auf der Faser voranzustellen, über die Befähigung der Seifen zu diesem Zwecke auf das oben Gesagte und die früheren bezüglichen Arbeiten als eine ausreichende Begründung meiner Ansicht verweise, mag hier noch einiges über das wichtigste aromatische Fixationsmittel, das Tannin, $C_{14}H_{10}O_9$, beigefügt werden. Dieser hochmolekulare und hydroxylreiche (in diesem Punkte manchen natürlichen Farb-

stoffen colloïdaler Art gleichende), deshalb auch wasserlösliche Körper erweist sich bei der mikroskopischen und kryoskopischen Untersuchung bekanntlich auch als eine Colloïdsubstanz. Aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung eines käuflichen Präparats in wässriger Lösung (wie auch aus der Siedepunktserhöhung) geht dieses deutlich hervor.

Tannin, $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$. Mol.-Gewicht (wasserfrei) = 322.

Wasser g	Substanz g	Gefrierpunkts- Erniedrigung	Mol.-Gewicht (scheinbares)
11.57	0.2360	0.022°	1587
11.57	0.5500	0.050°	1626

Die colloïdalen Eigenschaften des Tannins ergeben sich ferner aus dem Diffusionsversuch. Ein solcher wurde ausgeführt, indem man einen etwa 5 cm weiten Pergamentpapierschlauch mit 3.4-procentiger wässriger Tanninlösung (13.4 g auf 375 cem) beschickte und in ein hohes, mit viel destillirtem Wasser gefülltes Standglas einhängte. Nachdem die Diffusion unter Lichtausschluss eine volle Woche gedauert und das Ergebnis (mittels Eindunsten aliquoter Lösungsmengen im Vacuum) unter Berücksichtigung erfahrungsgemässer Verluste ermittelt war, fanden sich im Inneren des Schlauches noch 10.68 g Tannin, durch Wassereintritt bis zu 2.2-procentig verdünnt, vor, in die äussere ca. 0.13-procentige Lösung waren nur 2.18 g Tannin diffundirt (Verlust: 0.54 g). Auch hiernach besitzt also das Tannin die Eigenthümlichkeiten einer sehr vollkommenen Colloïdsubstanz.

Die sauren Farbstoffe, wie Alizarin und Purpurin, werden durch basische Fixationsmittel oder Beizen beim Färbeprocess gleichfalls in colloïdale Salze übergeführt. Und hier hat bemerkenswerther Weise die Praxis gerade diejenigen Metallhydroxyde, von denen man weiss, dass sie schon für sich mit Wasser colloïdale Lösungen bilden können, und dass sie amorph (richtiger: globomorph) sich ausscheiden, als besonders geeignet zur Bildung unlöslicher Farben oder Farblacke erkannt. Es kommen dazu bekanntlich zur Verwendung die Salze oder Hydrate des Eisenoxyds, der Thonerde, des Chromoxyds und des Zinnoxyds, deren colloïdale Natur bereits von Graham in seiner grundlegenden Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 121, 1) festgestellt worden ist. Da man diese colloïdalen Präparate fast nie mehr herstellt, mag kurz einiges über dieselben bemerkt werden.

Eisenhydroxyd in colloïdaler Lösung wurde von dem genannten Forscher isolirt, indem er frisch gefälltes Eisenhydroxyd in wässrigem Eisenchlorid löste und diese Flüssigkeit der Dialyse unterwarf; so bekam er die Lösung eines Präparates, welches 98.5 Theile Hydroxyd und noch 1.5 Theile Salzsäure enthielt. Wie nun der Versuch gezeigt

hat, lässt sich eine colloïdale Lösung auch gewinnen, wenn man eine mit Sorgfalt hergestellte 10-procentige Lösung von reinem Fe_2Cl_6 (dieselbe wurde durch die Analyse — gefunden 65.54 pCt. Cl auf 34.46 pCt. Fe — auf das richtige Aequivalentverhältniss geprüft) in einen Schlauchdialysator aus Pergamentpapier bringt, den man etwa 4 Wochen in fließendem, zuletzt destillirtem Wasser hängen lässt. Der Erfolg zeigt, dass die Lösung sich verhält, wie wenn sie freies Eisenhydroxyd und freien Chlorwasserstoff enthielte, indem vorzugsweise der letztere diffundirt und das erstere zurückbleibt. Solange indessen noch Salzsäure durch die Membran des Schlauchs hindurchgeht, wird auch Eisenhydroxyd mitgerissen; dieses bleibt, indem seine Moleküle nur in sehr kleinen Bahnen rotiren, vollständig im Schlauch, sobald die Diffusion der Salzsäure beendet ist. Schliesslich erhält man in dem Schlauch, dessen Volum durch eingedrungenes Wasser sich zudem vergrößert hat, eine Lösung mit 3.38 pCt. $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2$ und 0.098 pCt. Fe_2Cl_6 ; diese Lösung zeigt dunkelrothbraune Farbe und starke Opalescenz. Bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der colloïdalen Eisenhydroxyd-Lösung wurde bis auf die Tausendstel Grade genau der Gefrierpunkt des destillirten Wassers erhalten, während eine krystalloide Lösung derselben Substanzmenge um mehrere Zehntelgrade erniedrigen müsste; dabei behielt die Lösung ihre Eigenschaften. Kühlt man dagegen die Eisenhydroxyd-Lösung auf etwa -16° ab, so friert das Hydroxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2$ (Wassergehalt gefunden 24.67 pCt., berechnet 25.23 pCt.) in dünnen, glänzenden, dunkelrothbraunen Blättchen aus, die wie manche Colloïd-Lösungen Doppelbrechung zeigen. Das durch Verdunsten der Lösung an der Luft erhaltene Eisenhydroxyd erlitt beim vorsichtigen Glühen einen Gewichtsverlust von 23.65 pCt.

Aluminiumchlorid diffundirt fast ganz durch eine Membran von Pergamentpapier hindurch, und man löst daher hier zweckmässig frisch gefälltes Hydroxyd im Chlorid auf. Durch Dialyse dieser Lösung und vorsichtige Concentration der chlorfreien Lösung von Aluminiumoxydhydrat unter einem Druck von 12 mm bei 20° , erhält man leicht eine 0.5-procentige Lösung von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$. Diese Lösung hat genau den Gefrierpunkt des destillirten Wassers, sie coagulirt sehr leicht schon nach kurzem Aufkochen und scheidet beim Abkühlen auf -16° stark glänzende, durchsichtige Häutchen ab; auch Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure lieferte sie in Form eben solcher Häutchen das Hydrat, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ (gef. 34.48 pCt. H_2O ; berechnet 34.57 pCt.).

In ähnlicher Weise wird in wässriger Lösung auch colloïdales Chromoxydhydrat, noch etwas salzsäurehaltig, gewonnen; ebenso giebt es eine gallertartige Modification der Zinnsäure.

Schon Graham (l. c. S. 41) bemerkte, dass die nach seinem Verfahren dargestellten Lösungen sich mit allen Farbstoffen verbinden

und Lacke liefern; dass auch diese salzartigen Verbindungen colloïdale Beschaffenheit, im oben für unlösliche feste Seifen angegebenen Sinne, besitzen, ist unten noch näher zu erörtern. Die Verbindungen colloïdaler Säuren oder Basen unter einander sind, wenn sie bei mittleren Temperaturen und in Gegenwart von Wasser entstehen, meistens auch colloïdal; das ist z. B. der Fall für die unlöslichen Seifen, die sich bei ihrer Darstellung, wie schon bemerkt, sämtlich globomorph und in plastischer Form ausscheiden. Zunächst wurde dieses näher beobachtet bei den Palmitaten des Eisens, Aluminiums, Chroms und Zinns, deren Ausscheidungen bei Umsetzung von Natriumpalmitat mit den betreffenden Chloriden in heisser wässriger Lösung aus kleinen, unter einander augenscheinlich gleich grossen Kugelchen bestehen, wie sie übrigens auch das Natriumpalmitat bildet, wenn man es durch Zusammenbringen von Natriumalkoholat und Palmitinsäure in erwärmten alkoholischen Lösungen darstellt. Die globomorphe Absonderung von Niederschlägen ist nun eine überaus gewöhnliche Erscheinung auch in solchen Fällen, wo man nicht ganz richtig von »amorphen« Niederschlägen redet; es ist das nichts Anderes als die Gestalt feinsten Tropfen und intermediäre Form zwischen dem festen und flüssigen Zustand. Wesentlich für die colloïdalen Ausscheidungen ist nur das dauernde Beibehalten einer sehr grossen Plasticität, in Folge deren man sie als äusserst zähflüssige Flüssigkeiten auffassen kann. Wie schon Eingangs erwähnt, lassen sich derartige Ausscheidungen zu sehr dünnen, durchsichtigen, weichen Membranen zerdrücken, die an anderen, namentlich an colloïdalen Oberflächen fest haften. Das erst bei 120° schmelzende Aluminiumpalmitat $\text{Al}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_3$ (gef. 3.59 pCt.; ber. 3.41 pCt. Al) wurde einmal in grösseren, sehr regelmässigen Kugelchen erhalten, die vielleicht durch Zusammentreten mehrerer kleinen gebildet waren; das ebenfalls durch doppelte Umsetzungen gewonnene Chrompalmitat, $\text{Cr}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)_3$ (gef. 6.42 pCt.; ber. 6.41 pCt. Cr) fällt, weil es schon bei ca. 56° schmilzt, bei der doppelten Umsetzung heisser Lösungen von Natriumpalmitat und Chromchlorid geradezu als schleimige Masse aus, die beim Erkalten langsam in traubenförmige Massen übergeht; erwähnt wurde bereits, dass die unlöslichen Seifen bei ihrer meist tiefliegenden Schmelztemperatur gelatineartig und fadenziehend sind. Manchmal ist die Plasticität der kleinen Kugelchen schon bei gewöhnlicher Temperatur so gross, dass dieselben sogleich zu Membranen zusammenfliessen und Häute oder lackartige Massen bilden. Das Eisenoleat, $\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$ (gef. 6.48 pCt.; ber. 6.23 pCt. Fe) ist nur bei guter Abkühlung fest, und backt schon bei gewöhnlicher Temperatur lackartig zusammen; ebenso bildet das Aluminiumoleat, $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$ [gef. 3.23 pCt., ber. 3.10 pCt. Al] eine zähe knetbare Masse; Eigenschaften die zweifellos vom tiefen Schmelzpunkt der freien Oelsäure (14°) abhängen.

Sind colloïdale Oberflächen, wie Baumwollenfaser oder Glasfäden, schon bei der Entstehung solcher membranbildender Niederschläge zugegen, dann erscheint es sehr natürlich, dass der Niederschlag an solchen Oberflächen fest anhaftet.

Ein weisser flockiger Niederschlag, den man durch Fällen von Tannin mit Brechweinstein erhält (mit 16.3 pCt. Antimon), bildet beim Absaugen auf dem Filter eine Gallerte, die nach dem Trocknen in einen pulverisirbaren, recht harten Lack übergeht, der indessen bei starkem Druck mit einer Stahlklinge deutlich die Fähigkeit der Membranbildung zeigt.

Farbstoffe mit Fixationsmitteln und Beizen.

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 29, 1881) wurde gezeigt, wie bei den Salzen des Ammoniaks und der Aminbasen das Molekulargewicht für die Entstehung krystalloïder oder colloïdaler Salzlösungen ausschlaggebend ist, indem die letzteren sich nur mit den höheren Gliedern der genannten Körperklasse bilden. Salmiak und salzsaures Methylamin sind nach dem Resultat der Siedepunkterhöhung in Wasser zwar leicht, aber doch nur unter Spaltung in die Componenten löslich. Geht man in den hier in Betracht kommenden Reihen höher hinauf, dann findet man, dass Wasser wohl ebenso spaltet: schwache Basen, die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, scheiden sich jedoch bekauntlich aus, sodass beispielsweise Diphenylaminchlorhydrat in abgeschiedenes Diphenylamin und in Wasser gelöst bleibende Salzsäure zerfällt, ferner dem in benzolischer Lösung gewonnenen Chlorhydrat des Phenylnaphtylamins durch kaltes Wasser die Säure entzogen wird u. s. w. Ist die Aminbase jedoch eine starke, wenn auch für sich in Wasser nur schwer lösliche, wie Hexadecylamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}$, dann werden in ihren Salzen, z. B. dem Chlorhydrat, durch das Wasser, obwohl es bei der Lösung auch spaltet, die Beziehungen zwischen Säure und Base bei der Schmelztemperatur der letzteren nicht ganz aufgehoben, die Lösung erhält jedoch colloïdale Eigenschaften: diese, oder wenn man will, die Rotation solcher Salze oder ihrer Spaltungsstücke innerhalb der Lösung in nur kleinen geschlossenen Bahnen und um einander, sind also offenbar eine Folge des hohen Molekulargewichtes. Wie das Hexadecylaminchlorhydrat colloïdale Lösungen giebt, ist dasselbe auch (l. c.) der Fall beim Methylaminpalmitat, $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3)$; dieses Salz verhält sich ganz so wie die Sellen der fixen Alkalien. Es war von vornherein anzunehmen, und der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, dass eine Vertretung des Methylamins durch complicirtere Aminbasen, auch durch Farbstoffe, die Sachlage nicht ändern, sondern auch zu colloïdalen Salzen führen werde, und dass bei wachsendem Molekulargewicht der Base diese Salze schliesslich nicht mehr wasserlöslich sein, dagegen noch die Eigenschaften

unlöslicher Colloïde haben würden. Zur Untersuchung der eben gestellten Frage wurden die Salze des Rosanilins mit Capronsäure, Laurinsäure und Oelsäure dargestellt, indem deren Natriumsalze mit einer genau äquivalenten Fuchsinmenge in verdünnter wässriger Lösung zusammengebracht wurden.

Das capronsäure Rosanilin ist in Wasser ziemlich löslich, wird daher mittels Kochsalzlösung abgeschieden, nach dem Trocknen im Vacuum in absolutem Alkohol (zur Beseitigung des Chlornatriums) aufgenommen und nach dessen Verdunsten im Vacuum als schön cantharidenglänzende Substanz erhalten. Die ebullioskopische Untersuchung des Salzes in Wasser zeigte, dass anfangs etwas flüchtige Capronsäure mit den Wasserdämpfen in den Kühler gelangt, was eine geringe Depression der Siedetemperatur zur Folge hat; beim fortgesetzten Einwerfen von Salzpastillen in den Siedeapparat verschwindet die durch den Geruch deutlich controllirbare Spaltung nahezu und sehr merkliche Erhöhung (1.937 g Substanz auf 18.2 g Wasser erhöhten um 0.089°) ist zu beobachten; nachdem aber als niedrigster scheinbarer Werth für das Molekulargewicht 620 erhalten wurde, nimmt die scheinbare Molekulargröße mit der Concentration wieder sehr rasch zu. Es wird hiernach, wenn auch der Versuch noch discutirbar ist, der Colloïdcharakter der Farbbase schon durch Fettsäuremoleküle von sehr mässigem Molekulargewicht erheblich gesteigert.

Das laurinsäure Salz ist in Wasser kaum löslich und scheidet sich daher sofort aus; in seinen Eigenschaften steht es in der Mitte zwischen dem Capronat und Oleat. Dieses letztere fällt beim Vermischen wässriger Fuchsin- und Natriumoleat-Lösung sofort als ein den Boden des Gefässes lackartig bedeckender Niederschlag aus, der auch die Wände des Gefässes mit einer starren, auf's Intensivste roth gefärbten Haut von cantharidenglänzendem Schimmer überzieht.

Auch die Tannate der Farbbasen — dargestellt und analysirt wurden diejenigen des Rosanilins, Methylenblaus, Chrysoïdins und Auramins — werden beim Zusammenbringen genau abgewogener, äquivalenter Mengen Natriumtannat mit den Chlorhydraten der Farbkörper in Form colloïdaler, kaum mehr wasserlöslicher Niederschläge abgeschieden. Das Rosanilintannat bildet eine schön dunkelrothe, sich gut absetzende Ausscheidung und nach dem Trocknen ein grünlich metallglänzendes Pulver; das Methylenblautannat einen tiefblauen Niederschlag und getrocknet ein violettes metallglänzendes Pulver; das Auramintannat einen flockigen, anfangs rein gelben Niederschlag, abgesaugt eine gummiartige Masse, die beim Trocknen in ein gelbes Pulver zerfällt; das Chrysoïdintannat einen flockigen gelbrothen Niederschlag und trocken ein braunes Pulver. Sowohl die in Wasser unlöslichen Farbaalze der hochmolekularen Fettsäuren, wie auch die eben genannten Tannate werden unter geeigneten Bedingungen sämt-

lich in Form äusserst kleiner, erst bei tausendfacher Vergrößerung deutlich wahrnehmbarer Kügelchen — also in dauernd globomorpher Form — abgetrennt; dieselben lassen sich alle, wie schon die unlöslichen Seifen (s. o.), leicht durch Druck in dünne klebende Membranen überführen, wenn sie nicht schon unter den Versuchsbedingungen (bei relativ hoher Temperatur) sofort in solche übergegangen sind.

Beizen allein und Fettsäuren allein sind jedoch erfahrungsgemäss häufig nicht ausreichend um einen werthvollen Farbstoff in völlig befriedigender Weise zur Färbung der Faser zu verwerthen. Stellt man sich beispielsweise die Alizarinate des Aluminiums und Eisenoxyds durch Doppelersetzung der geeigneten Salze dar, dann erhält man Niederschläge, welche von ihrer Verflüssigungstemperatur weit entfernt sind und sich weder globomorph ausscheiden, noch sonst klebrige Eigenschaften haben; dieselben zerfallen beim Zerdrücken zu structurlosen Pulvern, ohne Tendenz, an anderen Oberflächen zu haften. Die Erzeugung eines echten Türkischroths, als brauchbarer Farbe, ist vielmehr wesentlich durch die Anwesenheit tiefschmelzender höherer Fettsäuren und die Erzeugung unlöslicher Seifen bedingt, durch welche erst der Farblack zu Stande kommt. — Wenige bisher ausgeführte Versuche deuten an, dass es sich hier lohnen würde, Farben wie Türkischroth auch in Abwesenheit der Faser darzustellen und unter dem vorgetragenen Gesichtspunkt näher zu untersuchen. Eine dem Türkischroth ähnliche Farbe erhält man, wenn man zu einer auf 100° erhitzten Lösung von Natriumalizarinat (1 Mol.) ebenfalls siedend heisse Lösungen von Aluminiumchlorid (2 Mol.) und Natriumpalmitat (2 Mol.) sowie trocknes Calciumcarbonat zufügt und anhaltend bis zum Sieden erhitzt. Der abfiltrirte, im Vacuum getrocknete und von einem Kalküberschuss durch sehr verdünnte Essigsäure, von überschüssiger Palmitinsäure durch 50-procentigen Weingeist befreite Niederschlag enthielt, beiläufig bemerkt, einmal 64.5 pCt. Kohlenstoff, 8.8 pCt. Wasserstoff und 13.7 pCt. Asche, nach einer anderen Darstellung 65.5 pCt. Kohlenstoff, 9.2 pCt. Wasserstoff und 12.5 pCt. Asche. Beide Präparate zeigten, in einem Mörser zerstoßen, unter dem Mikroskop bei etwa 1200—1300-facher Vergrößerung sehr schön die zuerst bei den unlöslichen Seifen beobachtete globomorphe Form, mit der für Colloidsubstanzen eigenthümlichen Zerdrückbarkeit zu feinen, leicht an den verschiedensten Oberflächen haftenden Membranen; auch nach mehrstündigem Kochen lösten sie sich weder in Wasser noch in 50-procentigem Weingeist. Die leuchtend rothe Färbung des Präparats war die nämliche, welche auch entsprechend gefärbte Baumwolle annahm. Dass Präparate, für deren Herstellung man statt der hochschmelzenden Palmitinsäure (Schmp. 62°) entweder Sulfocinoleinsäure oder Oelsäure verwendet, die Fähigkeit der Membranbildung in noch weit höherem Grade besitzen müssen als die Palmitate, ist nach

dem oben Mitgetheilten selbstverständlich. Bei der sogenannten Alizarinrothfärberei, die leuchtendere, aber minder echte Farbtöne erzielt, geschieht das Oelen der Baumwolle erst nach Verwendung der Thonerde und des Alizarins, sodass hier das colloïdale Salz nur schützender Ueberzug ist, aber nicht den Farbstoff durch seine ganze Masse hindurch in wirklich echte Farbe umwandelt.

Die oben genannten Tannate der Farbbasen sind nicht nur durch stark verdünnte Säuren und Tannin, sondern auch schon durch Wasser zersetzbar; die globomorphe Form, in der sie bei Abwesenheit von Textilfasern aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden, ist weich und wenig widerstandsfähig gegen mechanische Angriffe. Viel zäher und resistenter sind dagegen Farbabscheidungen, die man aus wässrigen Lösungen von Tannin, Antimonhydroxydlösung und Farbbase erhält; sie gehen durch Druck mit der Stahlklinge weniger leicht in Membranen über, letztere sind jedoch weit zäher, als die aus antimonfreien Tannaten bestehenden; die metallhaltigen Tannate werden, wie der directe Vergleich zeigt, von Säuren weit schwerer angegriffen, als die einfachen Tannate der Farbbasen. Diese Thatsachen, auch auf der Faser hervortretend, sind wohl die Ursache, warum man den complicirter zusammengesetzten, metallhaltigen Farben vor den rein organischen Tannaten, obgleich auch diese schon colloïdale Natur haben, den Vorzug giebt.

Auch das aus Tannin und Brechweinstein erhaltene, in Wasser nicht lösliche Tannat mit ca. 16 pCt. Antimon, wahrscheinlich $\text{Sb}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5)_2\text{OH}$, ist colloïdal: es bildet einen weissen, flockigen Niederschlag, der in überschüssiger Gerbsäure gelöst, stark opalescirt. Saugt man den schleimigen Niederschlag ab und trocknet, so erhält man einen anscheinend homogenen Lack, der hart ist und, einem sehr starken Druck ausgesetzt, die Fähigkeit der Membranbildung zeigt. Aus diesen Eigenschaften der Antimonverbindung wird die Aenderung, welche die wenig resistenten Tannate der Farbbasen durch das Metall erfahren, verständlich.

Die bisher ausgeführten Versuche sind noch nicht genügend, um zu entscheiden, ob die Farbstoff-Antimon-Tannate chemische Individuen oder colloïdale Mischungen solcher sind. Bringt man beispielsweise gleiche Moleküle Tannin, Chrysoïdin und Brechweinstein in wässriger Lösung zusammen und digerirt etwa 4 Stunden bei 60° , dann hat sich ein rothbrauner, flockiger Niederschlag abgeschieden, und das Filtrat enthält fast nichts mehr von den Ausgangsmaterialien; während sich für die Formel $\text{Sb}(\text{OH})_3(\text{Tannin}) + \text{Chrysoïdinbase}$ 45.4 pCt. C, 3.38 pCt. H, 17.5 pCt. Sb berechnen, giebt die Analyse 44.6 pCt. C, 3.8 pCt. H, 16.95 pCt. Sb; nimmt man dagegen 4 Mol. Tannin, 2 Mol. Brechweinstein und nur 1 Mol. Tannin, dann erhält man ein leuchtend gelbrothes Präparat, welches in zwei Fällen mit

etwas abweichenden Darstellungsbedingungen einmal 45.8 pCt. C, 4.0 pCt. H, 2.9 pCt. N und 11.6 pCt. Sb (Bestimmung des Sb nicht ganz einwurfsfrei), ein andermal 46.3 pCt. C, 3.6 pCt. H, 3.0 pCt. N und 12.1 pCt. Sb (s. o.) enthielt, während z. B. ein Präparat, bestehend aus gleichen Theilen Sb (. Tannin)₂(OH) + Chrysoïdinbase mit Sb(. Tannin)₂(OH) verlangen würde 46.1 pCt. C, 2.85 pCt. H, 3.1 pCt. N und 13.5 pCt. Sb.

Nach Versuchen von G. Preuner (l. c.) lässt sich das Verhalten der direct färbenden Baumwollfarbstoffe, die sich unzersetzt an der Faser fixiren und auf derselben genau wie in freiem Zustande reagiren, dadurch erklären, dass dieselben in Wasser mehr oder weniger schwer lösliche Colloïdsubstanzen sind; es hängt das nach allem von mir bereits Mitgetheilten jedenfalls mit dem sehr hohen Molekulargewicht dieser Substanzen zusammen, welches z. B. für Benzopurpurin $C_{24}H_{76}N_6S_2O_6Na_2 = 724$, für Diaminreinblau $C_{34}H_{52}N_6S_4O_{16}Na_4 = 993$ beträgt, während es für das weit weniger colloïdale Fuchsin $C_{20}H_{20}N_3Cl$ nur $= 327$ ist. Mit mässigen Wassermengen allein gehen die sogenannten Baumwollfarbstoffe in Schleime über, die sich oft selbst durch Filtrirpressen nicht leicht vom Wasser trennen lassen; durch Kochsalzlösung werden sie dagegen, wie andere Colloïdsubstanzen, in gut filtrirbarem Zustande aus ihren wässrigen Lösungen abgeschieden. Bei diesen Substanzen ist es theils die Schwerlöslichkeit in Wasser, theils die Zersetzlichkeit (z. B. Abspaltung von Alkali) durch dasselbe, welche die Untersuchung des Zustandes in wässriger Lösung auf kryoskopischem Wege zu einer recht complicirten, oft zwecklosen Aufgabe macht; indessen giebt beispielsweise Benzopurpurin, das vermittelst eines Gemisches von Aceton und Wasser gereinigt und zuletzt unter Anwendung von Aetherweingeist als Waschflüssigkeit abfiltrirt worden war, durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung einen (scheinbaren) Molekulargewichtswerth von über 3000, während für das Diaminblau (gef. 10.8 pCt., ber. 10.95 pCt. Na) bei der Gefrierpunktserniedrigung nur der Werth 343 ($= 993/3$) gefunden wurde, vielleicht veranlasst durch Abspaltung von Alkali (14.48 Wasser; 0.3322 Substanz; $p = 2.4$; Gefrierpunktserniedrigung 0.127°); alle diese Bestimmungen sind jedoch mit grossen Schwierigkeiten verbunden und wären daher öfter zu wiederholen, ehe sie discutirbar sein dürften.

Für den colloïdalen Charakter der Baumwollfarbstoffe ausschlaggebend ist dagegen ihr Verhalten beim Diffusionsversuch. In Pergamentschläuche wurden einzehntelprocentige Lösungen von Fuchsin, Methylviolet, Methylenblau, Benzopurpurin, Benzazurin, Azoblau, Diaminreinblau eingefüllt und in grosse Standgefässe mit Wasser eingehängt. In der Kälte begannen zu diffundiren nach 1—2 Stunden Fuchsin, Methylenblau, Methylviolet, indem sich der Schlauch mit

einer gefärbten Wasserzone umhüllte; die drei folgenden Farbstoffe färbten die äussere Wassermenge auch nach Wochen nicht im geringsten, beim Diaminreinblau trat aussen sehr bald eine sehr schwach röthliche Färbung aus unbekanntem Ursachen auf, sonst verhielt es sich wie die zur Diffusion unfähigen Benzopurpurin, Benzazurin, Azoblau.

Nimmt man die Diffusionsversuche z. B. mit Benzopurpurin und Azoblau bei 85° vor, indem man durch Spiralschläuchen Dampf leitet, so kann man für beide Farbstoffe auch nach 3--4 Stunden keine Färbung der äusseren Wassermenge wahrnehmen, dagegen lässt sich in ein wie dem anderen Falle leicht mit Hilfe von Phenolphthalein constatiren, dass Alkali ins äussere Wasser diffundirt ist; beim Azoblau scheidet sich die Farbsäure in Flocken ab. Aehnliches ist der Fall bei einer klaren Lösung von ölsaurem Natrium: auch hier diffundirt das Alkali nach aussen, und im Inneren scheiden sich unter Trübung feine Tröpfchen von Oelsäure ab. Zu den letzten Diffusionsversuchen sei noch bemerkt, dass bei heissen wässrigen Fuchsinlösungen die äussere Wassermenge schon nach wenigen Minuten intensiv geröthet wird.

Während Fuchsin beim Diffundiren den Pergamentschlauch auf beiden Seiten gleich färbt, haftet beim Diffusionsversuch mit Benzopurpurin der Farbstoff nur an der Innenseite des Schlauchs. In kaltem Wasser verliert der mit Fuchsin imprägnirte Schlauch langsam, in siedendem rasch fast vollkommen seine Färbung; während beim Benzopurpurin die Färbung des Pergamentschlauchs von Wasser in der Kälte nicht und selbst in der Siedehitze kaum angegriffen wird; fast ebenso beständig zeigt sich dagegen eine durch Behandlung des Pergaments mit Tannin-Brechweinsteinlösung und Fuchsin erzielte Färbung.

Während die Färbungen vermittelt der Baumwollfarbstoffe als »trockene Membranen« bezeichnet werden dürfen, sind dieselben Substanzen auch zur Bildung von »feuchten molekularen Membranen« nach Art der Seifenblasen, von Schleimen und von Gelatinen befähigt. So ist beispielsweise das aus der heissen, filtrirten, wässrigen Lösung ausgeschiedene Benzopurpurin schleimig, ebenso das Diaminreinblau. Benzazurin liefert mit der 20-fachen Wassermenge auf dem Wasserbade eine kleisterartige Masse, die haltbare Blasen giebt, und erst die etwa 40-fache Wassermenge spült den vorher sähflüssig an der Glaswandung hängenden Farbstoff leicht von der Wand ab; ganz ähnlich verhält sich auch das Azoblau.

Nachdem sich aus den soeben mitgetheilten Beobachtungen, die sich leicht variiren und vervielfachen lassen, der colloïdale Charakter der salzartigen »substantiven Baumwollfarbstoffe« deutlich ergibt, findet auch deren directes Färbvermögen eine aus dem von mir eingangs aufgestellten Satze hervorgehende einfache — in letzter Linie, wie sich zeigen liesse, auf rein mechanische Ursachen zurückzuführende — Erklärung.

Der Färbeprocess der Woll- oder Seiden-Faser ist im Vorstehenden nicht eingehender berücksichtigt worden, und es bedarf zum Schluss wohl nur eines kurzen Hinweises, um festzustellen, dass auch in diesen Fällen die Ausscheidung colloïdaler oder membranöser Salze stattfindet, an deren Bildung sich jedoch hier — im Gegensatz zur Baumwolle etc. — die Faser selbst theilnimmt. Die Fähigkeit der Wolle, sich sowohl mit basischen, wie mit sauren Farbstoffen unter Bildung von Salzmembranen zu vereinigen, hat durch bekannte Untersuchungen ihre Erklärung gefunden, indem man die Bedeutung nachwies, welche gewissen Amidosäuren in der Wolle (Lanuginsäure) zukommt, die sich sowohl mit Basen wie mit Säuren verbinden können. Auch die Seide nimmt saure Farbstoffe schon in der Kälte leicht auf, hier pflegt man jedoch im Interesse der Solidität des Gewebes noch einen Ueberzug von Antimontannat zu verwenden.

Es handelt sich beim Färben der Gewebe nicht nur um den ästhetischen Gesichtspunkt der Farbe, sondern auch, selbst dem gewiegten Praktiker nicht immer ganz deutlich bewusst, vorzüglich um einen elastischen, das Gewebe gegen chemische und mechanische Einflüsse schützenden Ueberzug. Damit schliesst sich aber das Färben dem Bemalen zahlreicher Gebrauchsgegenstände, wo unleugbar stets beide Interessen berücksichtigt werden, an.

Schliesslich liegt die Versuchung nahe, mindestens noch ein anderes für das praktische Leben sehr wichtiges Gewerbe, die Lederbereitung, die Gerberei, die bisher der wissenschaftlichen Bearbeitung nicht zugänglich schien, heranzuziehen. Es ist allgemein bekannt, dass die chemischen Hilfsmittel und Prozesse der Gerberei fast vollkommen mit denen des Zeugfärbers übereinstimmen, und es kann wohl auch, nach dem Vorgebrachten, keinem Zweifel unterliegen, dass bei der Entstehung des Leders die stickstoffhaltige Hautsubstanz sich mit Gerb- und Fett-Säuren, sowie den colloïdalen Metallhydroxyden in ganz ähnlicher Weise, wie Wolle und Seide, zu colloïdalen membranbildenden Salzen verbindet, welche mit einzelnen Eigenschaften des festen Zustandes auch solche des flüssigen vereinigen.

Von hohem Interesse nach verschiedenen Richtungen wäre es, wenn sich, woran ich übrigens nicht zweifle, bei der Fortsetzung der Versuche endgültig herausstellen sollte, dass uralte und unentbehrliche Kunstfertigkeiten, in der Neuzeit zu hoher Entwicklung gelangt, im Grunde nur die Natur nachahmen, indem sie wie diese schützende und verschönende Membranen erzeugen und dass dieses in der grossen Mehrzahl der Fälle nicht durch complicirte Vorgänge, sondern durch einen der denkbar einfachsten Prozesse, eine Salzbildung, geschieht.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

247. F. Krafft: Ueber Vacuumdestillation und einige Regelmässigkeiten, welchen die in luftleeren Räumen erzeugten Flüssigkeiten und Dämpfe gehorchen.

(Eingegangen am 16. Mai.)

Die praktischen Ergebnisse, zu welchen man bei der Destillation im Vacuum der Quecksilberluftpumpe gelangen kann, bildeten den Gegenstand einiger früherer Mittheilungen¹⁾, aus denen hervorgeht, dass die Siedetemperaturen hochmolekularer Substanzen (die in einem völligen Vacuum schmelzbar sind, ohne sofort zu verdampfen) bei Entfernung des mit der Wasserluftpumpe bekanntlich nicht mehr zu beseitigenden letzten Drucks von 10—15 mm abermals um den Betrag von mindestens 80—100° sinken. Ferner wurde gezeigt, dass die Siedetemperaturen von Substanzen, welche in luftleeren Apparaten verflüchtigt und wieder condensirt werden, bei Innehaltung gleichmässiger Bedingungen und Anwendung von Kathodenlicht zur sicheren Messung des Vacuums ebenso bequem und scharf zu ermitteln sind, wie unter gewöhnlichem Druck die Siedepunkte leicht flüchtiger Verbindungen.

Die constanten Versuchsbedingungen, welche für die früheren Siedepunktbestimmungen in leeren Räumen eingehalten wurden, habe ich (l. c. 1321 f.) genau angegeben und hierbei für die Erzielung übereinstimmender Resultate besonderes Gewicht auf die stets gleichbleibende Höhe der Dampfsäule gelegt. Die Erfahrung sowie einige, unten näher zu besprechende Versuche haben gezeigt, dass Dämpfe sehr hochmolekularer Körper in nicht zu weiten Steigeröhren verhältnissmässig scharf gegen ein darüber befindliches Vacuum abgegrenzt sind, und man kann daher die Höhe dieser Dampfsäulen ziemlich genau beobachten und angeben. Es leuchtet nun ohne weiteres ein, dass solche Dampfsäulen, über denen gar kein Luftdruck mehr lagert, wenn man ihre Höhe beträchtlich steigert, vermöge der Schwere ihrer Theilchen auf ihre untersten Schichten einen bedeutenden Druck ausüben werden; in den untersten Schichten müssen demgemäss die Siedetemperaturen eine dem Druck der darüber gelagerten Dämpfe entsprechende Steigerung erfahren. Sobald man dazu noch in Erwägung zieht, dass erfahrungsgemäss gerade die mit einer Quecksilberpumpe leicht ausführbare Entfernung des allerletzten Luftdrucks, beispielsweise das Hinabsinken desselben von 1 mm auf 0 mm, den Siedepunkt von Substanzen mit hohem Molekulargewicht sehr stark hinunterdrückt, wird es leicht verständlich, dass schon mässige Erhöhungen der Dampfsäulen, selbst wenn sie den vorgenannten kleinen Druck von 1 mm noch nicht erreichen, auf die Siedetemperatur ganz bedeutenden Einfluss haben müssen.

¹⁾ F. Krafft und Dyss, diese Berichte 28, 2588; F. Krafft und H. Weilandt, diese Berichte 29, 1316, 2240.

In der Praxis, der bisher noch wenig benutzten Destillation und Sublimation im Vacuum der Quecksilberpumpe, wird man je nach Grösse des Apparats und Höhe des Dampfableitungsrohrs, sowie je nach der Menge der Substanz mit sehr wechselnden Steighöhen der Dämpfe zu arbeiten haben, und daher ist die Frage nach dem Einfluss der im Einzelfall erzeugten mehr oder weniger hohen Dampfäulen auf die Siede- oder Sublimations-Temperatur im Vacuum, die allererste, welche man stellen und durch den Versuch beantworten muss.

1. Die Destillation hochmolekularer Substanzen beim Vacuum des Kathodenlichts unterscheidet sich schon bei geringer Steighöhe der Dämpfe nicht merkbar von der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Ein Versuch, welcher deutlich zeigt, wie die Dampfäulen hochmolekularer Substanzen recht scharf gegen ein darüber befindliches Vacuum von niedriger Temperatur abgegrenzt sind, besteht darin, dass man in das Steigrohr eines Siedekolbens in verschiedenen Abständen über dem Siedegefäss Elektroden einschmilzt und dann während eines, in dem möglichst evacuirten Apparate ausgeführten Destillationsversuchs feststellt, wie zwischen den oben (in der Figur 1, in welcher das eingeschmolzene Thermometer weggelassen wurde, bei *bb* und *cc*) befindlichen Elektroden noch gutes Kathodenlicht zu beobachten ist, während sich nur 20–30 mm unterhalb bereits anscheinend »gesättigte Dämpfe« befinden, für welche ein eintauchendes Thermometer die stets wieder, wie bei einer Siedepunktbestimmung unter gewöhnlichem Druck, bis auf mindestens 0.5–1° genau bei der betreffenden Steighöhe derselben zu beobachtende Siedetemperatur anzeigt. Die Heizung des Siedekolbens geschieht hierbei durch ein kleines Bad mit Wood'scher Legirung unter den zur Vermeidung von Ueberhitzung erforderlichen Massregeln (Regulirung des mit kleiner Flamme geheizten Bades durch ein eingetauchtes Thermometer; geringe Höherstellung des Niveaus der siedenden Flüssigkeit über dasjenige der Wood'schen Legirung; von der Thermometerkugel muss beständig die wieder condensirte Flüssigkeit abtropfen u. s. w.).



Fig. 1.

Für die Elaidinsäure, welche zu einem solchen Versuch benutzt wurde, ist in der früheren

Mittheilung der Sdp. 154° bei einer Dampfsäule von ca. 65 mm Höhe angegeben worden. Wenn das bis dicht über die im Vacuum siedende Elaidinsäure eingeführte Thermometer bei beginnendem Sieden der Elaidinsäure im obigen Apparat sich bereits auf 142° eingestellt hat, indem die Dämpfe die unterste Kugel erfüllen und das Kathodenlicht in der an die Vorlage angeschlossenen Hittorf'schen Röhre (a) rein grün ist, so ist es bei *bb* noch grünviolett, dieser Raum also noch nahezu frei von Dämpfen, von denen sich auch sonst nichts wahrnehmen lässt, und auch bei *cc* ist das Licht nur wenig schlechter. Sobald die lebhaft siedende Elaidinsäure mit einer Steighöhe der Dämpfe von ca. 70 mm bei 155° Thermometereinstellung überzugehen beginnt, nimmt man bei den Electroden *cc* natürlich nur noch Zersetzung der dort befindlichen Dämpfe durch den Strom wahr; bei *bb* dagegen, etwa 25 mm oberhalb der Dampfsäule ist noch deutlich Kathodenlicht zu beobachten, welches vor der Vorlage, bei *a* gleichzeitig ganz tadellos erscheint.

Der nachfolgende Versuch zeigt, dass ganz wie unter gewöhnlichem Druck die Temperatur der im Vacuum siedenden hochmolekularen Flüssigkeit sich schon bei niedrigen Dampfsäulen genau nach derjenigen der darüber befindlichen Dampfsäule richtet. Der Versuch bestand in der Destillation eines etwas grösseren Quantums Palmitinsäure in einem Kolben (s. d. Figur 2), dessen Kugel einen Durchmesser von 48 mm hatte: in dem Schliff, welcher auf das breite Steigrohr aufgesetzt war, wurden zwei empfindliche Normalthermometer parallel und dicht nebeneinander angeschmolzen, sodass das eine bis in die Mitte der Kugel und zugleich mit dem sehr kleinen Quecksilbergefass noch ganz in die siedende Palmitinsäure eintauchte, während das andere Thermometer 8 mm höher angebracht war und sein Gefäss, wenig oberhalb der ruhig siedenden Palmitinsäure, ganz von den Dämpfen umhüllt wurde. Das Resultat der Vacuumdestillation war, dass die Temperatur der siedenden Flüssigkeit nur um etwa 1° höher abgelesen wurde, als diejenige der darüber befindlichen Dämpfe, sobald letztere eine Steighöhe von 50—55 mm erreicht hatten: das eintauchende Thermometer zeigte dann $137.5 - 138^{\circ}$, während die Temperatur der Dämpfe dicht oberhalb der siedenden Flüssigkeit $136 - 137^{\circ}$

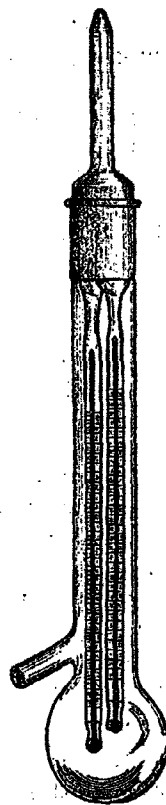


Fig. 2.

war. Letzteres stimmt gut mit der früheren Angabe, der zu Folge die Palmitinsäure beim Vacuum des Kathodenlichts, mit einer (etwas höheren) Steighöhe der Dämpfe von ca. 65 mm, bei 188–189° siedet.

Die fast völlige Uebereinstimmung der Temperatur der siedenden Flüssigkeit mit derjenigen der darüber befindlichen Dämpfe ist zu betrachten als Folge eines beständigen Temperaturnausgleichs an der verdampfenden Oberfläche, sowie sehr rascher Strömungen in der Flüssigkeit selbst, welche keine Druckdifferenzen innerhalb derselben zur Geltung kommen lassen. Sobald man den Dämpfen einer im völligen Vacuum siedenden hochmolekularen Substanz gestattet, eine eigene Atmosphäre von nur ganz geringer Höhe über der Flüssigkeit zu bilden, lässt sich also, wie die vorstehenden Versuche zeigen, irgend ein wesentlicher Unterschied in den Erscheinungen bei der Vacuumdestillation von denjenigen bei der Destillation unter äusseren Drucken nicht wahrnehmen, und man sieht an den vorstehenden Versuchen sehr deutlich, wie die Ueberwindung des atmosphärischen Drucks, wie eines Drucks überhaupt, beim Uebergang der Körper in den gasförmigen Zustand nur eine zufällige Nebensache ist.

2. Die Siedetemperatur beim Vacuum des Kathodenlichts hängt für hochmolekulare Substanzen in deutlich verfolgbarer Weise von der Höhe der erzeugten Dampfsäule ab.

Bereits oben wurde darauf hingewiesen, wie erfahrungsgemäss das Verschwinden des allerletzten Drucks ein sehr bedeutendes Fallen der Siedetemperatur zur Folge hat, und dass daher auch umgekehrt bei Destillationen oder Sublimationen im grossen Vacuum das Höherwerden der Dampfsäulen sehr stark auf die Höhe der Verdampfungstemperatur einwirken müsse. Es handelt sich nun darum, die Tragweite dieser Bemerkung durch genauere Daten festzustellen. Die Steigerung des Siedepunkts mit wachsender Dampfsäule lässt sich besonders leicht verfolgen an jeder hochmolekularen, tief-schmelzenden, aber hochsiedenden Substanz, also namentlich an den von mir untersuchten höheren Homologen der aliphatischen Reihen, sowie an verwandten Körpern.

Erhitzt man z. B. Penta decylphenylketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$, Schmp. 59°, dessen Siedepunkt im Vacuum für eine Dampfsäule von ca. 65 mm früher in einem anderen Apparat zu 155° bestimmt worden ist, in einem Siedegefäss (s. d. Figur 3), dessen Steigrohr für die Dämpfe etwa 20 cm hoch ist, während man dafür sorgt, dass tadelloß gelbstichiges Kathodenlicht ein sehr gutes Vacuum anzeigt, dann kann man bei verstärktem Erhitzen das langsame Höhersteigen

der Dampfsäule sowohl an den die Wandung hinabfließenden Schlieren, wie auch an der Erwärmungsgrenze dieser Wandung jederzeit bis auf einige Millimeter genau beobachten. Man hat nun:

Bei einer Dampfsäule von ca. 90 mm Höhe Sdp. 161° ; bei 110 mm Dampfsäule Sdp. 164.5° ; bei 145 mm Dampfsäule Sdp. 170.5° ; bei 180 mm Steighöhe, wo die Dämpfe in die Vorlage übergangen, Sdp. 176° . Der Versuch lässt sich beliebig oft mit gleichem Resultat wiederholen. Für successive Erhöhungen der Drucksäule um 20, 35.35 mm wurden somit approximativ beobachtet die Siedepunkterhöhungen 3.5° , 6° , 5.5° . Für je 10 mm Steigen der Dampfsäule beträgt die Siedepunkterhöhung durchschnittlich 1.66° .

Nachdem die Frage, ob der Siedepunkt in luftleeren Räumen sehr stark durch die Steighöhe der hochmolekularen Dämpfe beeinflusst werde, durch einige solche Versuche in positivem Sinne entschieden worden war, habe ich die weitere Frage: wie der Einfluss des Molekulargewichts auf die Steigerung des Siedepunkts sich äussere, einer Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurden die Siedepunkte der Laurinsäure, Palmitinsäure und Elaïdinsäure beim Vacuum des Kathodenlichts für verschiedene Steighöhen der Dampfsäule festgestellt. Das Ergebnis dieser Versuche findet sich in der nachstehenden Tabelle (S. 1628).

Die Molekulargewichte der Laurinsäure, Palmitinsäure und Elaïdinsäure verhalten sich nahezu wie 7:9:10; verglichen mit dem Mol.-Gew. der Laurinsäure nimmt also dasjenige der Palmitinsäure um 2, das der Elaïdinsäure um 3 Einheiten zu; dementsprechend steigert sich für gleiche Zunahme (von 65 auf 180 mm)

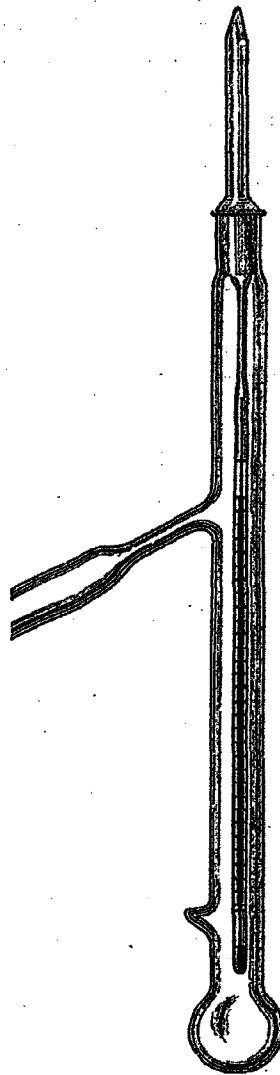


Fig. 3.

der Dampfsäulen, wenn man von der Laurinsäure ausgeht, die Siedetemperatur der Palmitinsäure um $6.2^{\circ} = 2 \times 3.1^{\circ}$ mehr, als diejenige der Laurinsäure; die Siedetemperatur sodann der Elaidinsäure steigert sich um $9.5^{\circ} = 3 \times 3.16^{\circ}$ mehr als diejenige der Laurinsäure. Der Einfluss des Molekulargewichts auf die Steigerung des Siedepunkts in luftleeren Räumen, bei gleicher Zunahme der Dampfsäulen, ist hiermit experimentell erwiesen.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ Molekulargewicht 200		Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$ Molekulargewicht 256		Elaidinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ Molekulargewicht 282	
Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt
65 mm	101°	65 mm	138°	65 mm	154°
Diff. 110 mm	Diff. 9°	Diff. 45 mm	Diff. 5°	Diff. 35 mm	Diff. 6°
175 mm	110°	110 mm	143°	100 mm	160°
Diff. 55 mm	Diff. 6°	Diff. 40 mm	Diff. 6°	Diff. 50 mm	Diff. 8°
230 mm	116°	150 mm	147°	150 mm	168°
Diff. 30 mm	Diff. 3°	Diff. 40 mm	Diff. 6°	Diff. 30 mm	Diff. 5°
260 mm	119°	190 mm	155°	180 mm	173°
Differenz zwischen 65 und 180 mm = 9.5° Durchschnittl. Diff. für je 10 mm = 0.82°		Differenz zwischen 65 und 180 mm = 15.7° Durchschnittl. Diff. für je 10 mm = 1.36°		Differenz zwischen 65 und 180 mm = 19° Durchschnittl. Diff. für je 10 mm = 1.65°	

Noch instructiver ist ein anderer Versuch, den ich mit zwei gesättigten normalen Kohlenwasserstoffen, dem Hexadecan, $C_{16}H_{34}$, und dem Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$, ausgeführt habe, um den Einfluss des Molekulargewichts auf die Steigerung des Siedepunkts in leeren Räumen festzustellen. Das Molekulargewicht der genannten Körper, die man sich nach meinen früheren Angaben leicht sehr rein verschaffen kann, steht fast genau in dem Verhältnis 1:2; ausserdem haben die beiden Substanzen ganz analoge Zusammensetzung und Constitution; bei der Molekulargrösse beider Körper kann die sehr geringfügige Differenz im Wasserstoffgehalt fast vernachlässigt und somit das Dotriacontanmolekül als eine Verdoppelung des Hexadecanmoleküls betrachtet werden. Der Versuch hat nun gezeigt, dass bei der Destillation im Vacuum, bei gleicher Erhöhung der Dampfsäulen — z. B. von 65 mm auf 180 mm — für die zwei Kohlenwasserstoffe, der Siedepunkt des Dotriacontans um doppelt so viel steigt, als derjenige des Hexadecans: der Siedepunkt ändert sich für Hexadecan und Dotriacontan bei gleicher Steigerung der Dampfsäulen im Vacuum im Verhältnis der Molekulargewichte.

Die Destillation des Dotriacontans im Vacuum des Kathodenlichts bietet dem Geübten keinerlei Schwierigkeiten, umso mehr ist das der

Fall beim Hexadecan, welches in leeren Räumen, wie schon früher bemerkt, die Flüchtigkeit des Chloroforms hat, was die Herstellung eines möglichst vollkommenen Vacuums über den Dämpfen sehr erschwert. Diese Schwierigkeit wurde jedoch überwunden, als nicht nur die Vorlage von einer Kältemischung umgeben, sondern ausserdem noch ein System von U-Röhren, gefüllt mit Paraffinschnitzeln (zur Absorption jeder Spur der Hexadecandämpfe) und gleichfalls in Kältemischungen eingetaucht, vor den Destillationsapparat mit höheren oder niedrigeren Steigröhren, vorgelegt worden war. Wenn man dann den Versuch in Gang setzt und mit der von mir empfohlenen Modification der v. Babo'schen Wasserquecksilberpumpe anhaltend evacuirt, bekommt man vor den Hexadecandämpfen ein sehr gutes Vacuum mit gelbgrünem Kathodenlicht.

Die nachstehende Tabelle giebt die Siedetemperaturen des *n*-Hexadecans und *n*-Dotriacontans im gleichen Apparate beim Vacuum des grünen Kathodenlichts für Steighöhen der Dämpfe von je ca. 65 mm — der Durchschnittshöhe der früheren Versuchsreihen — und je ca. 175 mm an; gegen Ende beider Versuche war das Vacuum anscheinend um ein Geringes vollkommener, als bei deren Beginn.

<i>n</i> -Hexadecan, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH}_3$ Molekulargewicht 226		<i>n</i> -Dotriacontan, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{30} \cdot \text{CH}_3$ Molekulargewicht 450	
Dampfsäule	Siedepunkt	Dampfsäule	Siedepunkt
65 mm	64°	65 mm	202°
175 mm	Differenz 18° 82°	175 mm	Differenz 36° 238°

Wie man sieht, ist die Siedepunktserhöhung in luftleeren Räumen bei einer gleichmässigen Steigerung der Dampfsäulen von 65 auf 175 mm für das Hexadecan = 18° und für das Dotriacontan = 36°, also für den Kohlenwasserstoff mit doppeltem Molekulargewicht, mehreren gut übereinstimmenden Versuchen zufolge, auch genau das doppelte. Die Gültigkeit des Satzes, den ich bereits vor geraumer Zeit¹⁾ ausgesprochen habe: »Die Siedetemperatur kann allgemein und unter beliebigen Pressionen als eine Function

¹⁾ Diese Berichte 16, 1726 (1883); auf die damals gegebenen Tabellen, wonach z. B. »bei den Paraffinen für gleiche Druckzunahmen die Differenzen der entsprechenden Siedetemperaturen mit dem Molekulargewicht wachsen« und umgekehrt; sowie auf die daran geknüpften Bemerkungen sei nur kurz hingewiesen.

des Molekulargewichts betrachtet werden — ist damit auch als unabhängig vom Luftdruck in aller Strenge erwiesen.

Die Gründe dafür, dass man so einfache experimentelle Beziehungen nicht überall findet, habe ich früher eingehend erörtert (Diese Berichte 15, 1721 [1882]; vergl. das. 17, 1377 [1884]), indem ich zeigte, dass die Reihe der synthetisch dargestellten höheren Normalparaffine die einzige, nahezu »ideale«, materielle Reihe ist, über welche man verfügt. Sie ist dieses, wegen des Ueberschusses von 2 Wasserstoffatomen über die Formel C_nH_{2n} , in vollem Maasse jedoch erst vom Hexadecan $C_{16}H_{34}$ oder Eicosan $C_{20}H_{42}$ an aufwärts, indem erst in dieser Höhe der genannte Ueberschuss auf die Eigenschaften des ganzen Moleküls nur noch in unmerklicher Weise einwirkt.

3. Das Verbleiben der höheren Normalparaffine im flüssigen Aggregatzustande, beim Vacuum des Kathodenlichts, hängt von dem Molekulargewicht derselben ab.

Die soeben geschmolzenen höheren Paraffine befinden sich in vergleichbarem Zustande, denn wie ich früher (l. c.) zeigte, haben gleiche Volume derselben beim Schmelzpunkt nahezu dasselbe Gewicht.

Normales Paraffin	Enthält Procente Kohlenstoff	Schmelzpunkt	Volumgewicht beim Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 15 mm	Die Differenz zwischen Schmp. und Sdp. wächst mit dem Mol.-Gew.
Hexadecan, $C_{16}H_{34}$. .	84.96	+ 18°	0.7754	157.5°	139.5°
Heptadecan, $C_{17}H_{36}$. .	85.00	+ 22.5°	0.7767	170°	147.5°
Octadecan, $C_{18}H_{38}$. .	85.04	+ 28°	0.7768	181.5°	158.5°
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$. .	85.08	+ 32°	0.7774	193°	161°
Eicosan, $C_{20}H_{42}$. . .	85.10	+ 36.7°	0.7779	205°	168.3°
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$. .	85.13	+ 40.4°	0.7783	215°	174.6°
Docosan, $C_{22}H_{46}$. . .	85.16	+ 44.4°	0.7782	224.5°	180.1°
Tricosan, $C_{23}H_{48}$. . .	85.19	+ 47.7°	0.7785	234°	186.3°
Tetracosan, $C_{24}H_{50}$. .	85.21	+ 51.1°	0.7786	243°	191.9°
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$. .	85.26	+ 59.5°	0.7796	270°	210.5°
Henotriacontan, $C_{31}H_{64}$.	85.32	+ 68.1°	0.7808	302°	233.9°
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$.	85.34	+ 70.0°	0.7810	310°	240°
Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$	85.37	+ 74.7°	0.7816	331°	256.3°

Die unbedeutende Schwankung der Volumgewichte wird, wie der Vergleich mit den Volumgewichten der höheren Säuren und Ketone erweist (l. c.), wesentlich durch die Aenderung des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalts veranlasst, die z. B. vom Hexadecan bis zum Pentatriacontan nur ± 0.41 pCt. beträgt, obwohl das Molekulargewicht sich

mehr als verdoppelt. Es liegt ferner auf der Hand, dass diese schon ziemlich ausgedehnte Reihe sich mit demselben Ergebnisse noch um ein Beträchtliches nach oben fortsetzt.

Berechnet man das Molekularvolumen dieser Kohlenwasserstoffe, indem man das Molekulargewicht durch das spezifische Gewicht dividirt, dann findet man: es verhalten sich die Molekularvolumen der eben geschmolzenen höheren Paraffine wie die Molekulargewichte; setzt man z. B. das Molekularvolumen des Pentatriacontans $C_{35}H_{72} = 492$, d. h. gleich dessen Molekulargewicht 492, dann wird auch das entsprechend umgerechnete Molekularvolumen des Hexadecans $C_{16}H_{34} = 227.7$, d. h. nahezu gleich dessen Molekulargewicht 226; und ebenso für alle dazwischen liegenden und höheren Kohlenwasserstoffe.

Die höheren Olefine (Diese Berichte 16, 3024 [1883]) haben gleichfalls im eben geschmolzenen Zustande nahezu dasselbe Volumgewicht.

Aethylenhomologe	Schmelzpunkt	Spec. Gew. eben geschmolzen	Siedepunkt bei 15 mm	Die Differenz zwischen Schmp. u. Siedepunkt wächst mit dem Mol.-Gewicht
Dodecylen, $C_{12}H_{24}$. . .	- 81°	0.7954	96°	127°
Tetradecylen, $C_{14}H_{28}$. . .	- 12°	0.7936	127°	139°
Hexadecylen, $C_{16}H_{32}$. . .	+ 4°	0.7917	155°	151°
Octadecylen, $C_{18}H_{36}$. . .	+ 18°	0.7910	179°	161°

Bei den Aethylenhomologen, die alle unter einander dieselbe procentische Zusammensetzung haben, verschwindet der bei den Anfangsgliedern besonders stark ausgeprägte ungesättigte Charakter allmählich beim Aufsteigen in der homologen Reihe. Die Vergleichbarkeit der eben geschmolzenen homologen Kohlenwasserstoffe ist deshalb auch in dieser Reihe keine ganz vollkommene, und das spezifische Gewicht nimmt daher langsam ab, in der Richtung desselben Grenzwertes wie für die Paraffine. Der Grenzwert, dem sich sämtliche Volumgewichte der eben geschmolzenen Kohlenwasserstoffe nähern, ohne ihn jedoch in Folge der vorgenannten, durch abweichende Zusammensetzung oder ungleiche Functionen hervorgerufenen Störungen ganz erreichen zu können, liegt bis auf Weiteres zwischen den vor mir beobachteten spezifischen Gewichten des flüssigen Pentatriacontans, $C_{35}H_{72}$, mit $D_{14.7} = 0.7816$ und des flüssigen Octadecylens, $C_{18}H_{36}$, mit $D_{18} = 0.7910$.

Die eben angeführte Thatsache, dass die Volumgewichte der hochmolekularen Olefine (vergl. auch Acetylene, diese Berichte 17, 1371; 25, 2243) demselben Grenzwert zustreben, wie diejenigen der

höheren Normalparaffine, obwohl sich bei allen diesen Kohlenwasserstoffen die Schmelzpunkte in sehr verschiedener Temperaturlage befinden (das Undecan $C_{11}H_{24}$ schmilzt z. B. bei -26.5° und hat $D_{-26.5} = 0.7745$) — diese Thatsache kann nur dann verständlich werden, wenn man annimmt, dass die Moleküle so indifferenten Kohlenwasserstoffe im flüssigen Zustande gar keine polare (chemische, elektrische) Anziehung mehr auf einander ausüben und sich daher schon unmittelbar über dem Schmelzpunkt in monomolekularem, streng vergleichbarem Zustand befinden. Diese Annahme lässt sich übrigens auch beweisen, wenn man sich auf ein anderes Gebiet begibt.

Hält man an der Vergleichbarkeit zunächst der soeben geschmolzenen Paraffine fest, so gewinnt ein von mir bereits in der Tabelle, diese Berichte 15, 1721, ausgesprochener Satz grösseres Interesse. Derselbe lautet: »Die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkt und Siedepunkt der höheren Normalparaffine wächst mit dem Molekulargewichte. Ein Blick auf die obige Tabelle lehrt, dass für die homologe Differenz CH_2 die Paraffine unter einem Druck von 15 mm durchschnittlich jedesmal 6° länger im flüssigen Aggregatzustande verbleiben: so hat das Heptadecan, $C_{17}H_{36}$, mit dem Quecksilberthermometer beobachtet, unter einem Druck von 15 mm eine Flüssigkeitsdauer von 147.5° , das Pentatriacontan, eine solche von 256.3° , während sich, ausgehend vom Heptadecan, $C_{17}H_{36} + 18(CH_2)$, eine Flüssigkeitsdauer von $147.5 + 18 \times 6 = 255.5^{\circ}$ berechnen würde.

In anderen homologen Reihen, beispielsweise bei den oben zusammengestellten Olefinen, findet sich der obige Satz bestätigt und verallgemeinert. Da ich den Satz deshalb für wichtig halte, weil ich die begründete Ueberzeugung habe, dass man mit seiner Hülfe die bisher unbekanntten Ursachen des flüssigen Zustandes experimentell nachweisen kann, war es seit geraumer Zeit mein Bestreben, womöglich die Gültigkeit dieses Satzes für den leeren Raum festzustellen, in der Meinung, dass durch die völlige Eliminirung des atmosphärischen Drucks die Sachlage eine wesentliche und sogar die letzte überhaupt noch erforderliche Vereinfachung erfahren müsse. Nachdem ich die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche, als Vorstadien, ausgeführt hatte und nun die früheren Arbeiten über die Flüchtigkeit der höheren Normalparaffine beim Vacuum des Kathodenlichts wieder aufnehmen wollte, sah ich auf Grund der neu gesammelten Erfahrungen sofort, dass ich das gestellte Problem bereits mit aller nur wünschbaren Schärfe gelöst hatte. Um dieses zu zeigen, wiederhole ich hier zunächst die Tabelle (diese Berichte 20, 1323), welche die Siedepunkte der höheren Normalparaffine beim Vacuum des Kathodenlichts, für eine Höhe der Dampfsäule von 65 mm, angiebt.

Normalparaffin	Sdp. im Vacuum u	Differenz der Sdp. bei 0 mm u. 15 mm o	Sdp. bei 15 mm o	Bemerkungen
Heptadecan, $C_{17}H_{36}$	81	89	170	Synthetisch
Octadecan, $C_{18}H_{38}$	98	83.5	181.5	Aus Paraffin
Nonadecan, $C_{19}H_{40}$	111	82	193	Ebenso
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	121	84	205	Ebenso
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$	129	86	215	Ebenso
Docosan, $C_{22}H_{46}$	136.5	88	224.5	Ebenso
Tricosan, $C_{23}H_{48}$	142.5	91.5	234	Synthetisch
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$	172	98	270	Synthetisch
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$	190	108	302	Synthetisch
Dotriacontan, $C_{33}H_{68}$	205	105	310	Synthetisch

Sämtliche Präparate sind von mir bei früheren Gelegenheiten dargestellt und auf die Constanz ihrer Schmelz- und Siede-Punkte, die speciell für die Kohlenwasserstoffe aus Paraffin vollkommen mit denjenigen der identischen synthetischen Präparate zusammenfielen, sorgfältig geprüft worden; auch die Siedepunktsbestimmungen beim Vacuum des Kathodenlichts wurden mir auf meinen Wunsch von meinem Mitarbeiter für diese Gruppe völlig überlassen und binnen zwei Tagen im nämlichen Apparate und unter möglichst gleichen Bedingungen ausgeführt. Ich bin daher in der Lage, für die Genauigkeit der Zahlen insofern einzustehen, als eine grössere Sicherheit mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums, zu denen ich auch die von Hrn. H. Weilandt und mir an Stelle des Quecksilbermanometers benutzte Hittorf'sche Röhre rechne, nicht zu erreichen sein wird.

Dieses vorausgeschickt, bringe ich die obigen Resultate, vom Eicosan beginnend, in Verbindung mit den Schmelzpunkten dieser höheren Normalparaffine, nochmals daran erinnernd, dass diese Körper nach meinen Untersuchungen, soeben geschmolzen, sich in fast vollkommen vergleichbarem Zustand befinden.

Normalparaffin	Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs	Siedepunkt bei 0 mm; Dampf-säule ca. 65 mm	Beobachtete Differenz = Flüssigkeitsdauer	Berechnete Dauer des flüssigen Aggregatzustandes
Eicosan, $C_{20}H_{42}$	36.7°	121°	84.3°	$20 \times 4.22 = 84.4°$
Heneicosan, $C_{21}H_{44}$	40.4°	129°	88.6°	$21 \times 4.22 = 88.6°$
Docosan, $C_{22}H_{46}$	44.4°	136.5°	92.1°	$22 \times 4.22 = 92.8°$
Tricosan, $C_{23}H_{48}$	47.7°	142.5°	94.8°	$23 \times 4.22 = 97°$
Heptacosan, $C_{27}H_{56}$	59.5°	172°	112.5°	$27 \times 4.22 = 113.9°$
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$	68.1°	199°	130.9°	$31 \times 4.22 = 130.8°$
Dotriacontan, $C_{33}H_{68}$	70°	205°	135°	$32 \times 4.22 = 135°$

Die Constante 4.22° bestimmt sich in höchst einfacher Weise durch folgende Ueberlegung: für das Dotriacontan $C_{32}H_{66}$ dauert der flüssige Zustand im Vacuum um 50.7° länger, wie für das Eicosan $C_{20}H_{42}$; der Differenz in der Zusammensetzung beider Kohlenwasserstoffe ist $12 CH_2$; folglich dauert der flüssige Zustand im Vacuum für jede CH_2 -Gruppe $\frac{50.7^\circ}{12} = 4.22^\circ$ länger. Die ganze Dauer des flüssigen Zustandes im Vacuum des Kathodenlichts, bei einer Dampfsäule von 65 mm, oder wenn man will, die Temperatur, bei welcher die letztere existenzfähig ist, lässt sich nun, wie man aus der Tabelle sieht, für die höheren Normalparaffine mit grosser Genauigkeit berechnen, indem man die Constante 4.22° mit demjenigen Coefficienten multiplicirt, welcher die Anzahl der Kohlenstoffatome, oder der nach den heutigen Ansichten im Molekül enthaltenen CH_2 -Gruppen angiebt, also z. B. für Eicosan $C_{20}H_{42}$ durch Multiplication der Constante 4.22° mit 20; dabei ist, wie bemerkt, der Fehler, welcher aus der Vernachlässigung der 2 H erwächst, angesichts der beträchtlichen Molekulargrösse oberhalb $C_{20}H_{42}$ als ein fast verschwindender zu betrachten.

Dieselbe Constante gilt noch für Nonadecan $C_{19}H_{40}$, für welches sich eine Flüssigkeitsdauer von 80° in obiger Weise berechnet, während 79° beobachtet wurden. Beim weiteren Absteigen in der homologen Reihe der Paraffine wird jedoch das Verbleiben derselben im flüssigen Zustande beim Vacuum des Kathodenlichts allmählich und regelmässig (u. a. in Folge des stets wachsenden Wasserstoffgehalts) auf immer kleinere Temperaturgrenzen beschränkt, sodass die Anfangsglieder der Reihe im luftleeren Raum unter den obigen Bedingungen nur noch als feste oder gasförmige Körper existenzfähig sind.

In anderen, gesättigten, homologen Reihen wird man sicher ähnliche Beobachtungen machen können, wie bei den Paraffinen. So hat man für die höheren Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl aus den bereits vorliegenden Zahlen (l. c.) beim Aufsteigen in der homologen Reihe für die Zunahme CH_2 eine um ca. 4.6° zunehmende Flüssigkeitsdauer.

Fettsäure	Schmelzpunkt	Siedepunkt bei 0 mm; Dampfsäule ca. 65 mm	Beobachtete Differenz = Flüssigkeitsdauer	Differenz der Flüssigkeitsdauer für $2CH_2$
Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$	43.6°	101°	57.4°	$> 9.8^\circ = 2 \times 4.9^\circ$
Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$	53.8°	121°	67.2°	$> 8.8^\circ = 2 \times 4.4^\circ$
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$	62°	138°	76°	$> 9.1^\circ = 2 \times 4.55^\circ$
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$	69.4°	154.5°	85.1°	

Am Schlusse einer früheren Mittheilung über Vacuumdestillation (diese Berichte 29, 1328) bemerkte ich zu den damaligen Ergebnissen,

dass dieselben zwar beim heutigen Stande der Molekularphysik überraschender Natur seien, sich aber mit Hilfe meiner, theilweise zu diesem Zwecke unternommenen Arbeiten auf dem Gebiet der hochmolekularen aliphatischen Substanzen theoretisch würden ausnutzen lassen. Indem ich mir der Verpflichtung bewusst bleibe, welche ich durch diese, namentlich aber durch eine bei anderer Gelegenheit von mir gemachte Aeusserung über die Zugänglichkeit des Problems der organisirten Membranen, übernommen habe, beschränke ich mich für diesmal auf die Darlegung vorstehender Versuchsdaten, mit dem Satze, dass durch letztere die Einlösung jener Verpflichtung nahe gerückt wird. Auf den Zusammenhang und die eigentliche Bedeutung der mitgetheilten Beobachtungen komme ich demnach zurück.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

248. Richard Willstätter: Ueber einige Derivate des Ecgonins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

In einer Mittheilung »Ueber die Constitution des Ecgonins«¹⁾ habe ich im vorigen Jahre auf Versuche Bezug genommen, welche die Lactonbildung bei Verbindungen der Ecgoninreihe betreffen. Da im Ecgonin selbst die Carboxylgruppe mit dem basischen Reste des Moleküls eine salzartige Bindung eingeht, schien es mir zweckmässiger, als bei Ecgonin selbst, bei Derivaten mit einer vom Amidoreste nicht in Anspruch genommenen, sauer reagirenden Carboxylgruppe zu prüfen, ob nach den üblichen Methoden Lactonbildung eintritt; ich habe zu diesem Zweck namentlich einige Jodmethylate der Ecgoninreihe dargestellt und untersucht. Da das Resultat dieses Versuches ein negatives war, beschränke ich mich darauf, im Folgenden einige der für den erwähnten Zweck dargestellten Ecgoninabkömmlinge zu beschreiben.

Dass die Derivate des Dihydroxyanhydroecgonins, welches nach A. Einhorn und B. Rassow²⁾ bei der Oxydation von Anhydroecgonin mit Kaliumpermanganat entsteht, keine Lactone liefern, während nach A. Eichengrün und A. Einhorn³⁾ aus dem Anhydroecgonin-

¹⁾ Verhandlungen d. Gesellsch. d. Naturf. u. Aerzte. 70. Vers. (Düsseldorf 1898) Leipzig 1899, pag. 108.

²⁾ Diese Berichte 25, 1894.

³⁾ Diese Berichte 23, 2870.

dibromid sich leicht ein Bromlacton bildet, erscheint auffällig und ist wohl mit der Annahme verschiedenartiger räumlicher Lagerung der Hydroxyle und Bromatome zu erklären.

Gelegentlich dieser Versuche machte ich die merkwürdige Beobachtung, dass die Jodalkylate des Dihydroxyanhydroecgonins beim Kochen mit Alkalien völlig beständig sind — zum Unterschied von den Jodmethylaten des Ecgonins und Anhydroecgonins, welche unter gleichen Bedingungen leicht in Dimethylamin und Cycloheptatrien-carbonsäuren zerfallen. Berücksichtigt man noch die Aufspaltung des Hydroecgonidinerjodmethylats zu Methylhydroecgonidinerester, welche vor einigen Jahren beschrieben wurde¹⁾, so findet man, dass die Jodmethylate von einander so nahe stehenden Verbindungen der Ecgoninreihe jedes mögliche Bild von Beständigkeit und Spaltbarkeit aufweisen.

Ecgoninjodmethylat, $C_9H_{15}NO_3 \cdot CH_2J$.

Während die Ester des Ecgonins beim Kochen mit Wasser ziemlich leicht verseift werden, blieb das Ecgoninäthylesterjodmethylat bei zwölfstündigem Kochen mit Wasser unverändert; da das Andauern der neutralen Reaction seiner Lösung auch durch Lactonbildung hätte bewirkt sein können, habe ich die Identität der nach dem Eindunsten der Lösung in Nadeln vom Schmp. 187° krystallisirenden Substanz durch die Jodbestimmung und Ueberführung in das Esterchlormethylatgoldsalz constatirt.

0.2008 g Sbst. : 0.1324 g AgJ.

$C_{12}H_{23}NO_3J$. Ber. J 35.75. Gef. J 35.63.

Das Golddoppelsalz des Ecgoninäthylesterchlormethylats ist in Wasser schwer löslich und bildet krystallwasserfreie Prismen mit rautenförmiger Begrenzung; Schmp. $176-177^\circ$ (Zersetzung).

0.2055 g, 0.1278 Sbst. : 0.0712 g, 0.444 g Au.

$C_{12}H_{23}NO_3Cl_2Au$. Ber. Au 84.78. Gef. Au 84.65, 84.74.

Löst man das unten beschriebene Ecgoninmethylbetain in der berechneten Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure auf, so scheidet sich das Ecgoninjodmethylat in derben, glänzenden, rechteckigen, seltener in sechsseitigen Tafeln (krystallwasserfrei) aus, welche sich in Wasser leicht, in heissem Alkohol ziemlich schwer, in kaltem sehr schwer lösen. Für die Analyse aus Sprit umkrystallisirt, bildete das Jodmethylat Prismen vom Zersetzungspunct $238-239^\circ$. Es reagirt sauer und erwies sich bei der Titration als einbasisch. (0.2071 g neutralis. 6.25 cem $\frac{1}{10}$ Normalkali, berechnet 6.3.)

0.2552 g Sbst. : 0.1837 g AgJ.

$C_{10}H_{18}NO_3J$. Ber. J 38.81. Gef. J 38.39.

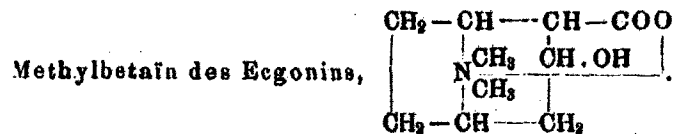
¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 80, 702.

Golddoppelsalz des Egoninchlormethylats. Unregelmässig begrenzte, dünne, glimmernde Spiesse und Blättchen, welche bei 214–217° unter Zersetzung schmelzen; in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich. Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das über Schwefelsäure abgegeben wird.

0.1858 g Sbst.: 0.0056 g H₂O, 0.1697 g Sbst. (wasserfrei) 0.0617 g Au.

C₁₀H₁₃NO₂Cl₂Au. H₂O. Ber. H₂O 3.28. Gef. H₂O 3.01.

C₁₀H₁₃NO₂Cl₂Au. Ber. Au 36.59. Gef. Au 36.36.



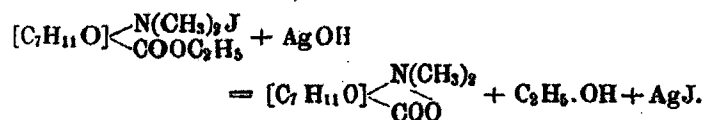
Ebenso wie nach A. Einhorn und R. Willstätter¹⁾ das Anhydroegoninmethylbetaïn entsteht, gewinnt man durch Digeriren von Egoninäthylesterjodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd eine neutral reagierende Lösung, welche das Methylbetaïn des Egonins enthält und beim Eindunsten über Schwefelsäure als hygroskopische, krystallinische Masse hinterlässt. Spielend löslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Umkrystallisiren aus Sprit wurde das Egoninmethylbetaïn in feinen, farblosen Prismen erhalten, welche bei 278° unter Zersetzung schmelzen.

0.2198 g Sbst.: 0.4832 g CO₂, 0.1698 g H₂O.

C₁₀H₁₇NO₂. Ber. C 60.30, H 8.54.

Gef. » 59.96, » 8.58.

Die Bildung dieses Betaïns lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Dihydroxyanhydroegoninmethylesterjodmethylat,
C₁₀H₁₇O₄N. CH₃J.

Das Dihydroxyanhydroegonin wurde nach den Angaben von A. Einhorn und B. Rassow²⁾ durch Oxydation von Anhydroegonin mit Kaliumpermanganat³⁾ dargestellt und in den krystallisirenden

¹⁾ Diese Berichte 27, 2439.

²⁾ Diese Berichte 25, 1394.

³⁾ Im Hinblick auf eine kürzlich publicirte Erörterung von J. Kondakow (Journ. f. prakt. Chem. 59, 292) über die Oxydation des Anhydroegonins möchte ich bemerken, dass ich, von reinem Anhydroegonin ausgehend, in dem Product der Einwirkung von Kaliumpermanganat niemals Egonin aufzufinden vermochte.

Methylester übergeführt. Derselbe addirt in Chloroformlösung Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur; das Jodmethylat ist in Wasser (mit neutraler Reaction) äusserst leicht, in warmem Holzgeist sehr leicht, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Es krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in pyramidal endigenden vierseitigen Prismen, aus Methylalkohol in sechsseitigen Tafeln und schmilzt bei 205–206° unter Zersetzung.

0.2060 g Sbst.: 0.1348 g AgJ.

$C_{11}H_{20}NO_4J$. Ber. J 35.55. Gef. J 35.35.

Gleichwie die nachfolgend beschriebene Substanz zeichnet sich dieses Jodmethylat durch seine ausserordentliche Beständigkeit gegen Alkalien aus; auch bei starkem Einkochen mit Alkalilauge wird keine Spur Dimethylamin entbunden. Auch wird das Esterjodmethylat bei lang andauerndem Erhitzen mit Wasser nicht verseift.

Dihydroxyanhydroecgoninjodmethylat, $C_9H_{15}O_4N \cdot CH_3J$.

Aus dem Methylbetain des Dihydroxyanhydroecgonins mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, bildet dieses Jodmethylat achtseitige und an den Enden zugespitzte, längliche, rechteckige Täfelchen. Es ist in Wasser spielend leicht, in Alkohol auch in der Wärme recht schwer löslich. Zersetzungspunkt 255°. Es ist eine titrirbare einbasische Säure und liess sich nicht in ein Lacton überführen.

0.1841 g Sbst.: 0.1262 g AgJ.

$C_{10}H_{18}NO_4J$. Ber. J 37.00. Gef. J 37.04.

Methylbetain des Dihydroxyanhydroecgonins, $C_{10}H_{17}NO_4$.

Auf analoge Weise wie das Ecgoninmethylbetain dargestellt, zeigt diese Verbindung ähnliche Eigenschaften. In Wasser sehr leicht, in siedendem Alkohol recht schwer löslich, in kaltem fast unlöslich; wenig hygroskopisch, neutral reagirend. Für die Analyse habe ich das Methylbetain des Dihydroxyanhydroecgonins durch Umkrystallisiren aus Sprit gereinigt und in trapezförmigen Tafeln und in scheinbar tetragonalen Pyramiden erhalten, welche sich unscharf zwischen 260 und 270° zersetzen.

0.1110 g Sbst.: 0.2261 g CO_2 , 0.0818 g H_2O .

$C_{10}H_{17}NO_4$. Ber. C 55.81, H 7.91.

Gef. » 55.55, » 8.19.

Anhang: Ueber die Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure.

Zwischen den Angaben der Autoren, welche die Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure untersucht haben, besteht eine einzige, nicht unerhebliche Differenz: während das Amid der Säure, die A. Einhorn und R. Willstätter¹⁾ auf verschiedenen Wegen aus den Reductionsproducten einer Spaltungssäure des Anhydroecgonins darstellten, den

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 96, 132, 136, 151.

Schmp. 134—135° zeigte, beobachteten E. Buchner und A. Jacobi¹⁾, welche die Säure nach A. Spiegel's²⁾ Angaben aus Chlorsuberan-carbonsäure bereiteten, den Schmp. 126°; endlich erhielt ich³⁾ beim Abbau von Hydroecgonidin die nämliche Verbindung, bei deren Amid ich nach nur zweimaligem Umkrystallisiren den Schmp. 130—131° fand.

Auf Grund dieser Differenz in den Schmelzpunkten des Amids erörtert Hr. E. Buchner⁴⁾ im 7. Heft dieser Berichte die Möglichkeit, dass cis-trans-Isomere oder — was wohl eher zu vermuthen sei — structurisomere Verbindungen vorliegen. Diese Annahme halte ich für nicht gerechtfertigt.

Wenn wirklich stereoisomere Formen der Δ^1 -Cycloheptencarbon-säure existenzfähig sind, so müssen diese sehr starke Unterschiede im molekularen Bau und demgemäss in ihren Eigenschaften aufweisen, ganz anders als die fast übereinstimmend beschriebenen Präparate dieser Säuren.

Die Identität der Structur, des Ortes der Doppelbindung, ergibt sich aber mit Bestimmtheit aus den Angaben über die Entstehung der Substanz. Einhorn und Willstätter gewinnen ein und dieselbe Säure aus einer Isomeren durch Verschiebung der Doppelbindung beim Einkochen mit Kali und andererseits aus der α -Bromsuberan-carbonsäure beim Erwärmen mit Chinolin; ferner erhielt ich aus dieser α -bromirten Säure die Cycloheptencarbon-säure neben der α -Oxysäure beim Behandeln mit Barytwasser, ganz ähnlich wie Buchner und Jacobi bei der Einwirkung von Alkalien auf die α -chlorirte Säure. Sämmtliche Bildungsweisen sprechen für die α - β -Stellung der Doppelbindung.

Zur Erklärung der Schmelzpunktdifferenz⁵⁾ bei den Amidn bleibt nur die Annahme übrig, welche ich von Anfang an vertrat, dass eines der Präparate eine Verunreinigung enthielt.

Wie leicht nämlich bei diesen Amidn durch eine geringe Verunreinigung der Schmelzpunkt beeinflusst wird, mag man aus den Angaben von E. Buchner⁶⁾ über das Amid der gesättigten Säure (Cycloheptancarbon-säure) ersehen; Buchner findet bei einer Darstellung nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmp. 186—187° und 187 bis 189°, während er selbst constatirt, dass die reine Substanz bei 193—195° schmilzt. (195° nach Einhorn und Willstätter.)

¹⁾ Diese Berichte 31, 399 und 2004. ²⁾ Ann. d. Chem. 211, 117.

³⁾ Diese Berichte 31, 2498. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 705.

⁵⁾ Ausgeschlossen ist eine Differenz in den Thermometern; denn eine grosse Anzahl der von Einhorn und Willstätter untersuchten Verbindungen wurde von E. Buchner, Jacobi und Lingg mit übereinstimmenden Angaben nochmals beschrieben. (Diese Berichte 31, 2005; 2244 f.; 2248 f.)

⁶⁾ Diese Berichte 31, 2245.

Um nun die von Hrn. E. Buchner in Aussicht genomene Bearbeitung der Frage meinerseits zu fördern, theile ich zunächst die Dissociationsconstante meiner (aus Hydroecgonidin dargestellten) Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure mit, zugleich mit den Constanten der δ -Cycloheptatriëncarbonsäure vom Schmp. 32° aus Anhydroecgonin und der γ -Cycloheptatriëncarbonsäure vom Schmp. 55° aus Egonin¹⁾. Hr. Privatdocent Dr. V. Rothmund hatte die Freundlichkeit, diese Constanten zu ermitteln und ich verdanke ihm die nachfolgenden Angaben, denen zufolge die ausserordentlich kleine Constante der Cycloheptencarbonsäure bemerkenswerth erscheint.

 Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure²⁾.

$\mu_\infty = 375.$

v	μ	100 m	100 k
256	16.88	4.50	0.000829
512	23.58	6.29	0.000825
1024	33.16	8.84	0.000887
			0.000880.

 γ -Cycloheptatriëncarbonsäure.

$\mu_\infty = 377.$

v	μ	100 m	100 k
64	18.12	4.81	0.00379
128	25.17	6.68	0.00373
256	35.32	9.37	0.00378
512	49.14	13.04	0.00382
1024	67.47	17.90	0.00381
			0.00379

 δ -Cycloheptatriëncarbonsäure.

$\mu_\infty = 377.$

v	μ	100 m	100 k	v	μ	100 m	100 k
64	18.12	4.81	0.00379	64	18.51	4.91	0.00396
128	25.17	6.68	0.00373	128	25.83	6.85	0.00394
256	35.32	9.37	0.00378	256	36.22	9.61	0.00399
512	49.14	13.04	0.00382	512	50.20	13.32	0.00399
1024	67.47	17.90	0.00381	1024	68.41	18.15	0.00393
			0.00379				0.00396

Am Schlusse seiner citirten Arbeit³⁾ giebt Hr. Buchner den Bemerkungen, die ich auf der Frankfurter Naturforscherversammlung

¹⁾ Mit der Cycloheptadiëncarbonsäure, welche ich aus Hydroecgonidin gewonnen habe, liessen sich leider in Folge ihrer Schwerlöslichkeit keine zuverlässigen Messungen ausführen. Aus dem gleichen Grunde war auch bei der Cycloheptencarbonsäure die Messung erst von grosser Verdünnung an ausführbar.

²⁾ Die Messung wurde nach Kohlrausch bei 25° ausgeführt, das Elektrodengefäss mittels $\frac{n}{50}$ KCl-Lösung geeicht, die Leitfähigkeit des Wassers in Abzug gebracht. Unter v steht die Verdünnung in Litern, unter μ die molekularen Leitfähigkeiten in reziproken Ohm, unter 100 m die procentische Dissociation, unter 100 k das 100fache der Dissociationsconstante.

³⁾ Das Referat dieser Mittheilung im Chem. Centralbl. (1899, 921) giebt eine irrthümliche Darstellung. Es ist ganz unrichtig (und findet sich auch keineswegs in der referirten Arbeit behauptet), dass Hr. Buchner die Identität der *p*-Methylenhydrobenzoesäuren, mit den Pseudo- und Isophenyl-essigsäuren und sogar das Vorliegen eines Kohlenstoffsebenrings in den Abbauprodukten der Cocaalkaloide zuerst erkannt habe.

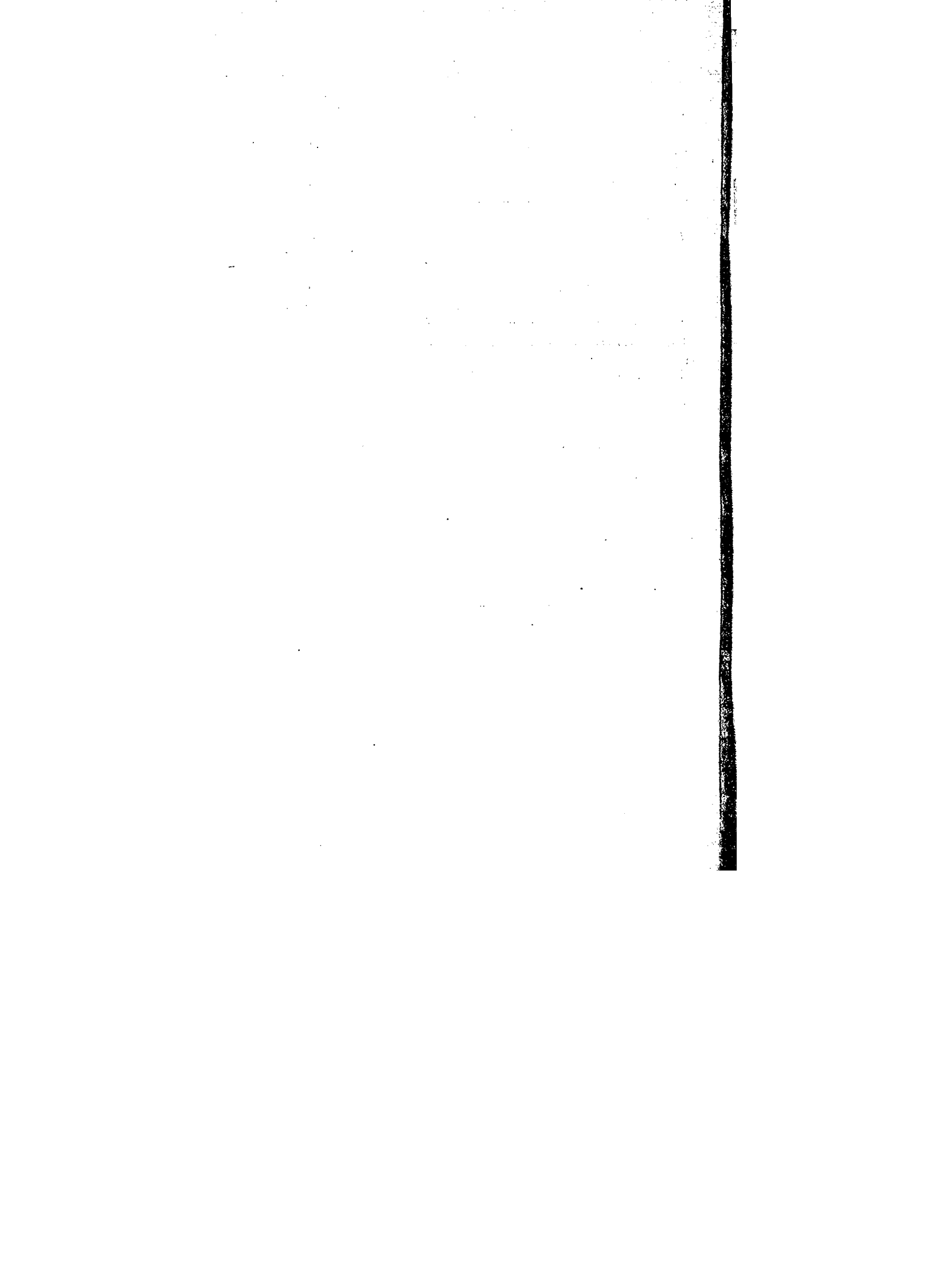
(1896) bezüglich der Aehnlichkeit seiner Säuren und der Isomeren aus Ecgonin geäußert, eine unrichtige Auslegung, welche dadurch möglich wird, dass die gedruckten Verhandlungen¹⁾ jene Discussion nur in einem kurzen Satze resumiren. Nicht mit der Iso-, sondern mit der Pseudo-Phenyllessigsäure musste bei dem damaligen Stand der Kenntnisse die *p*-Methyldihydrobenzoesäure verglichen werden; beide Säuren, gleich zusammengesetzt, ungesättigt, leicht übergehend in Isomere und überführbar in Terephthalsäure, sollten eine eigenthümliche, leicht sprengbare Combination zweier Ringsysteme enthalten. Von der Constitutionsgleichheit der Isophenyllessigsäure und der *p*-Methyldihydrobenzoesäure war freilich 1896 nicht die Rede, sondern auf die von den Entdeckern übersehene Identität der β -Isophenyllessigsäure mit der Spaltungssäure des Ecgonins habe ich zuerst aufmerksam gemacht, als ich durch den Abbau zur Pimelinsäure die Existenz des Kohlenstoffsiebenrings im Tropin und Ecgonin und deren Abbauproducenten bewies²⁾. Ohne Einfluss auf diesen Beweis war die Aehnlichkeit zwischen Suberencarbonsäure und der sog. Aethylcyclopentencarbonsäure; selbst der Nachweis ihrer Identität hätte keinen sicheren Schluss auf die Constitution der Spaltungssäure des Ecgonins erlaubt.

¹⁾ Leipzig 1897, II. Theil, S. 85.

²⁾ Diese Berichte 31, 1534, 1546; cfr. diese Berichte 31, 2498.

Berichtigung.

Jahrgang 32, S. 1112, Z. 7 v. o. lies: »3-*o*-Tolyliisocarbostyril« statt »*o*-Tolyliisocumarin«.



Sitzung vom 12. Juni 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Der Vorsitzende bedauert, wiederum Todesfälle mittheilen zu müssen. Seit der letzten Sitzung traf die Nachricht vom Tode unseres auswärtigen Mitgliedes, Professor Nilson in Stockholm, ein. Einer Bitte des Präsidiums folgend, hat Hr. Prof. P. Klason in Stockholm die Güte gehabt, folgenden Nachruf einzusenden:

LARS FREDRIK NILSON,

Professor der Agriculturchemie an der Akademie der Landwirthschaft zu Stockholm, ist am 14. Mai nach kurzem Leiden aus dem Leben geschieden. Der Todesbote kam ganz unerwartet. Kaum mehr als acht Tage vorher war Nilson ein Bild der Gesundheit und Manneskraft.

»The autumn winds rushing
Waft the leaves that are searest,
But our flower was in flushing
When blightning was nearest.«

Sohn eines Gutesbesitzers, Nicolaus Nilson, war er am 27. Mai 1840 in der schwedischen Provinz Ostgotland geboren. Nachdem sein Vater nach Gotland übergesiedelt war, blieb er sein Leben lang auf dieser Insel, wo er auch ein Landgut hatte, sesshaft. Den Gotländern der Universität Upsala war er ebenso bis zu seinem Tode ein treues Mitglied. Unter ihnen hatte er die Universitätsstudien gemacht. Sein Lehrer in der chemischen Wissenschaft war L. F. Svanberg, ein alter Freund und Mitarbeiter von Berzelius. Von Svanberg sprach Nilson mit grosser Ehrfurcht. Er bewies mir immer, sagte er, väterliche Güte. Svanberg gehörte selbstverständlich der alten Garde, den Berzelianern, an; Nilson, als Svanberg's Assistent, folgte ihm. Seine Arbeit: Ueber die Sulfüre des Arsens und deren

Verbindungen (1871) ist ganz in diesem Geiste verfasst. Nach Svanberg's Tod konnte er aber dem Geist der Zeit nicht widerstehen, sondern wurde ein »Constitutionschemiker«, wesentlich im Sinne Blomstrand's.

Die seltenen Erden wurden im Anfange der siebziger Jahre von Cleve, damals Lehrer an der technischen Hochschule zu Stockholm, und Höglund in Arbeit genommen. Auch Nilson fing in Upsala etwas später an, sich mit denselben zu beschäftigen. Diese beiderseits mit lebhaftem Interesse und grosser Energie geführten umfassenden Untersuchungen wurden an dasselbe Upsala-Laboratorium verlegt, als Cleve 1874 Svanberg's Nachfolger wurde. Der Erfolg war, um mich nur allein mit demjenigen von Nilson zu beschäftigen, im Anfange nicht besonders gross. Bald traten aber jene berühmten klassischen Untersuchungen hervor, welche — zum Theil mittels einer vervollkommenen Dampfdichte-Methode — einige der wichtigsten Grundzahlen solcher Elemente wie Scandium, Ytterbium, Thorium, Gallium, Germanium, Indium und Niobium (um nicht in dieser vornehmen Gesellschaft solche plebejische Namen wie Titan, Beryllium und Aluminium zu nennen) feststellten. Es ist in der Wissenschaft wie im harten Kriege: der Sieg wird in der Regel durch Geisteskraft, mit dem Höhepunkt der Technik gepaart, errungen.

Die meisten dieser Untersuchungen waren von Nilson und Pettersson zusammen durchgeführt. Es lässt sich kaum ein glücklicheres Zusammenwirken denken, als zwischen diesen beiden Forschern, die einander trefflich ergänzten.

Da fast sämtliche wissenschaftliche Arbeiten Nilson's in den »Berichten« oder deren Referaten sich finden, kann ich mich sehr kurz fassen. Er suchte in den Jahren 1875—1878 durch Darstellung von Salzen der seltenen Erden mit Selensäure und verschiedenen Säuren des Platins den Atomwerth und damit auch das Atomgewicht der betreffenden Elemente herauszufinden. Diese Untersuchungen, theoretisch betrachtet, scheiterten im grossen Ganzen. Sie kamen aber ihm und der Wissenschaft in vielen Punkten zu Gute. Er hatte ein Material von nicht weniger als 63 g Erbinerde, aus Gadolinit und Euxenit extrahirt, gesammelt und konnte, einer Anweisung Marignac's folgend, 1879 nicht nur unter Anwendung von Marignac's (ursprünglich von N. J. Berlin angegebener) Methode (partielle Zersetzung der Nitate durch Erhitzen) das letzte Glied der Kette, das absorptionsfreie Ytterbium, in ganz reinem Zustand darstellen, sondern auch eine wohlbekannt Lücke des Systems ausfüllen. Das neue Element nannte er Scandium, also nach dem Lande, aus dessen Schoosse es ausgegraben wurde: das Land vor allen Ländern in Bezug auf Entdeckung der Bausteine der Erde. In den Jahren 1882, 1883 und 1887 erschienen seine wichtigen Arbeiten über Thorium.

Er hat nicht nur Thorerde zum ersten Male rein in den Händen gehabt, sondern er giebt auch die in der Praxis noch angewandte Methode zu ihrer Darstellung an. Seine Arbeit hat auch, wie ich glaube, Einfluss auf hierher gehörige Patentangelegenheiten gehabt.

1878 begannen Nilson und Pettersson gemeinschaftliche Arbeiten über die specifische Wärme des Berylliums, Untersuchungen, die 1880 weiter geführt wurden. Da das Resultat dem System zu widersprechen schien, sahen sie sich genöthigt, sich mit der Dampfdichte des Berylliumchlorides näher zu beschäftigen, was allerdings im Voraus wenig versprechend war, da es einem Experimentator wie Victor Meyer nicht geglückt war, sie zu bestimmen. Aber mittels einer sehr gut durchdachten Methode gelang es ihnen, nicht nur die Dampfdichtemessung dieses Chlorides in musterhafter Weise durchzuführen (1884), sondern auch die subtilen Bestimmungen der Dampfdichten des Germanium-, Titan-, Aluminium- und Indium-Chlorides (1887).

Im Jahre 1888 konnten sie dem Indiumtrichlorid die merkwürdigen Di- und Monochloride zufügen und die Gasdichte aller drei Chloride bestimmen. Auch die Gasdichten des Galliumtrichlorids, des von ihnen neu dargestellten Galliumdichlorids, des Eisenchlorids, Chromchlorids (1888) und des Aluminiumchlorids (1889) wurden zugefügt. Erwähnt sei noch, dass der leider in der Blüthe seiner Jahre verstorbene G. Krüss sich in die Chemie der seltenen Erden bei Nilson einarbeitete und mit ihm zusammen während des Jahres 1887 hervorragende Arbeiten vollendete, wie über Thorium, über die Reindarstellung der Niobsäure und die Absorptionsspectren der seltenen Erden.

Im Jahre 1878 wurde Nilson Professor der analytischen Chemie in Upsala, 1883 kam er aber in eine ganz andere Lebensstellung. Die Agriculturchemiker der fünfziger und sechziger Jahre waren vielleicht von der Richtigkeit ihrer Theorien im Allgemeinen mehr überzeugt als nützlich war. Eine Opposition der Männer der Landwirthschaft, z. B. in der Stickstofffrage, war nicht selten. Die hochwichtigen Entdeckungen der achtziger Jahre zeigten auch, dass die Agriculturwissenschaft in der That theilweise auf falschem Boden ruhte. Genug, man fühlte bei uns ein Bedürfniss nach einem geschulten Mann der Wissenschaft als Leiter der Versuchsanstalt der Akademie der Landwirthschaft zu Stockholm. Es sollte sich zeigen, dass man in Nilson den rechten Mann getroffen hatte. Nilson nahm nun seine Wohnung in einem stattlichen Haus in einer der schönsten Umgebungen von Stockholm. Durch seine rastlose Wirksamkeit, die er von 1890 an ausschliesslich der dortigen Versuchsanstalt widmete, hat er diese Anstalt musterhaft entwickelt. Seine Vorliebe für Gotland verbarg sich auch jetzt nicht. Nach dem gewaltigen Auf-

blühen unseres Rübenbaues in Schonen im Anfange dieses Jahrzehntes ermittelte er eingehend die Bedingungen experimentell, unter welchen der Rübenbau auf den ganz sterilen aber stark kalkhaltigen Mooren dieser Insel möglich ist und löste dieses Problem durch ein sehr kräftiges Düngen mit Kainit. Die Verhältnisse im Grossen haben dies vollauf bestätigt. Diese sterile Erde trägt nun Rübenernten, die in jeder Beziehung den besten deutschen fast gleichkommen. Zusammen mit seinem Assistenten Dr. Eggertz hat er eingehende Untersuchungen über die Humuskörper gemacht, sowie auch sehr viele Futterpflanzen untersucht. Die letzte grössere Arbeit von ihm ist eine eingehende Untersuchung des durch Erhitzung von Phosphat und Soda erhaltenen citratlöslichen Productes, welches von seinem alten Freund Prof. Wiborgh zuerst dargestellt worden ist und von Nilson daher Wiborghphosphat genannt wurde. Wiborgh beabsichtigte, den bei der magnetischen Separation der Gelliwaramalm erhaltenen Apatitabfall mit durchschnittlich 26 pCt. Phosphorsäure nutzbar zu machen. Die Fabrication ist bei Luleå in Norrland schon im vollen Gange und liefert ein Product mit 21 pCt. citratlöslicher Phosphorsäure.

Nilson's Leben floss dahin wie ein ruhiger Strom. Seine Stimmung war durch Gleichmässigkeit ausgezeichnet; eine gewisse trockne Heiterkeit, welche bisweilen, wenn er mit alten Freunden zusammen war, bis zur Aufgeräumtheit steigen konnte, war ihm eigen. In seiner Gesellschaft befand man sich daher immer wie zu Hause. Im öffentlichen Leben war er zurückhaltend, im Privatleben zugänglich. In jeder Sache hatte er bestimmte Meinungen, hielt aber bisweilen in Kleinigkeiten stärker darauf, als vielleicht nöthig war. In unserer Akademie der Wissenschaften war er ein vielfach mit Pflichten be-
trauter Mann, zum letzten Mal als Delegirter für die Nobelstiftung, jenen Koloss, welcher noch auf thönernen Füßen steht. Er lebte in den glücklichsten Familienverhältnissen und war auch ein treuherziger, ganz fideler Mensch. Alle Diejenigen, welche seine Freundschaft einmal erworben hatten, hingen mit Zärtlichkeit an ihm und er an ihnen. Er hatte eine unbezwingliche Arbeitslust, und dabei war ihm minutiöse Ordnung und peinlichste Reinheit ebenso nothwendig, wie die Luft zum Athmen. Bei der Arbeit verband er Handgeschicklichkeit mit Umsicht und Ruhe. Sein Princip war: Reinheit der Substanzen ist die Feinheit des Ganzen.

Ich möchte zuletzt das Gesagte so zusammenfassen: als Chemiker war er ein idealer Analytiker, als Persönlichkeit war er ein ganzer Mann.

Ferner meldet der Vorsitzende den Hinschied des ordentlichen Professors an der Universität zu Wien

DR. HUGO WEIDEL,

welcher während eines längeren Zeitraumes Mitglied unserer Gesellschaft gewesen ist.

Weidel hat seine erfolgreiche Forscherthätigkeit hauptsächlich dem Studium natürlicher Stoffe und ihrer Abbauproducte zugewandt. Die Bestandtheile des Sandelholzes bildeten den Gegenstand seiner ersten Untersuchung, welcher bald darauf die Entdeckung des Carnins im Fleischextract folgte. Durch eine längere Reihe von Jahren ziehen sich seine Studien über die Oxydationsproducte von Alkaloiden — namentlich des Cinchonins und Chinins; durch diese Arbeiten in die Gruppe des Pyridins und Chinolins geführt, unternahm er parallel damit die Untersuchung des animalischen Theers sowie synthetischer Prozesse in den genannten Gruppen. In der Chemie des Pyridins und Chinolins begegnet man daher Weidel's Namen auf Schmitt und Tritt; von vielen ihrer wichtigsten Verbindungen — z. B. α - und β -Picolin, Picolinsäure, Nicotinsäure, Cinchomeronsäure, Isocinchomeronsäure, Berberonsäure — verdankt man Weidel theils die Entdeckung, theils die exacte Charakterisirung. Von den Pyridincarbonensäuren gelangte er durch einen überraschenden Reductionsprocess zu stickstofffreien Säuren vom Typus der Cinchonsäure, deren Constitution er aufklärte; durch Destillation der Cinchonsäure gewann er das Pyrocinchonsäureanhydrid, das interessanteste Homologe des Maleinsäureanhydrids. In den letzten Jahren verliess Weidel dieses Arbeitsgebiet und wandte sich der Chemie der mehrwerthigen Phenole zu, welche er schon früher in Gemeinschaft mit seinem Vorgänger V. Barth durch die Untersuchung des Resorcinäthers gefördert hatte. Einer Reihe von Methylhomologen des Phloroglucins galten seine letzten, durch die an ihm gewohnte Sorgfalt ausgezeichneten Veröffentlichungen.

Professor Weidel hat einen ergreifenden und schönen Tod gefunden. Am 7. Juni traf ihn im chemischen Laboratorium nach eben gehaltener Vorlesung ein Herzschlag, welcher zum sofortigen Ende führte. Weidel war am 13. November 1849 geboren, hat also noch nicht ein Alter von fünfzig Jahren erreicht.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren der Verstorbenen.

Der Vorsitzende begrüsst sodann Hrn. Prof. Dr. Tammann aus Dorpat, welcher der Sitzung beiwohnt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 19. Mai 1899.

Sodann giebt der Schriftführer eine Zuchrift des »Kgl. preussischen Ministeriums der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten« zur Kenntniss, durch welche der Vorstand ersucht wird, die Interessenten-Kreise auf die im Jahre 1901 in Glasgow geplante internationale Ausstellung aufmerksam zu machen; eine dieser Zuchrift beigelegte, im Reichsanzeiger veröffentlichte, darauf bezügliche Mittheilung hat folgenden Wortlaut:

Nach hierhergelangten amtlichen Mittheilungen soll in Glasgow im Jahre 1901 eine internationale Industrie-Ausstellung stattfinden, welche unter dem Protectorate der Königin von England und unter dem Vico-Protectorate des Prinzen von Wales stehen wird. Sie soll Anfang Mai 1901 eröffnet werden und etwa sechs Monate dauern. Anmeldungen haben zu erfolgen unter der Adresse: »To the General Manager, 26 St. Vincent Place, Glasgow«; die Anmeldefrist läuft am 1. Juni 1900 ab. Die Platzmiete innerhalb des Gebäudes beträgt 3 Schilling für 1 Quadratfuss, mindestens jedoch 5 Pfund Sterling, welcher Betrag bei der Anmeldung zu zahlen ist; bei höheren Beträgen sind 25 pCt. der Platzgebühren mit der Anmeldung einzusenden, mindestens aber auch dann 5 Pfund Sterling.

Hinzugefügt wird, dass nach einem Berichte des Kaiserlichen General-Consuls in London die Beschickung der Ausstellung durch einzelne deutsche Industriezweige wünschenswerth ist, wobei Elektrotechnik, chemische Industrie, Mechanik und Optik, sowie photographische Apparate hervorgehoben werden.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Katz, Dr. E., Brugg;
 Euzenauer, J., Basel;
 Hinsenkamp, O., Budapest;
 Browning, K. C., Cambridge;
 Harbeck, Dr. E., Brugg;
 Köbner, Dr. M., Berlin;
 Dietrich, Prof. Dr. Th., Marburg;
 Poppenberg, O., Charlottenburg;
 Kramer, O.,
 Smith, H. W.,
 Wolff, H.,
 Guggenheim, B.,
 Oser, A.,
 Steinhäuser, S., Berlin.

} Genf;

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Calvert, Prof., Sidney, Missouri St. Univ., Columbia,
 Miss. U. S. A. (durch W. G. Brown und C. R. Sanger);
 » Bazlen, Dr. Max, Ludwigshafen a. Rh. (durch R. Stelzner und F. Sachs);

- Hr. Schoenbeck, Friedrich, } Marburg, Chem. Inst. (durch
 » Bellach, Victor, } K.Schaum u. R.Schenck);
 » Terwogt, P. C. E. Meerum, Amsterdam, Prinzengracht
 614 (durch C. A. Lobry de Bruyn und I. W. Bak-
 huis Roozeboom);
 » Seyfferth, Director Dr. E., Pulverfabrik Troisdorf
 (durch R. Behrend und K. Keiser);
 » Lee, Theophilus Henry, Villa Nova de Lima, Estada
 de Minas Geraes, Companhia das Minas de Morro Vello
 (durch P. Jacobson und F. Sachs);
 » Brühl, Ernst, }
 » Weber, Franz, } Bern, Anorg. Labor. d. Univ.
 Frh. Samuelsohn, Minna, } (durch C. Friedheim und
 cand. phil., } J. Mai);
 Hr. Stange, Dr. Otto, Leverkusen bei Mülheim a. Rh.
 (durch O. Dressel und C. Hagemann);
 » Prager, Dr. Bernhard, Berlin NW., Marienstr. 29
 (durch P. Jacobson und F. Sachs);
 » Gilbert, A., Reinhäuser }
 Chausee 10, } Göttingen (durch O. Wallach
 » Stechele, Fritz, Chem. } und A. Kötzt);
 Laboratorium,
 » Schlenker, Julius, Berlin N., Artilleriestr. 8 (durch
 S. Gabriel und J. Colman);
 » Peritz, Dr. med. Georg, Berlin W., Dörnbergstr. 7
 (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge. Hrggbu.
 v. F. B. Ahrens. IV. Band, Heft 4: Ueber die Pyrazolgruppe von
 Julius Schmidt. Stuttgart 1899.
 774. van't Hoff, J. H. Vorlesungen über theoretische und physikalische
 Chemie. II. Heft: Die chemische Statik. Braunschweig 1899.
 770. Berthelot, M., Chaleur animale. I. Principes généraux. II. Données
 numériques. Paris (1899).
 771. Peters, Franz. Fortschritte der angewandten Elektrochemie und der
 Acetylen-Industrie im Jahre 1898. Stuttgart 1899.
 772. Berthelot, M. Chimie végétale et agricole. 4 Volumes. Paris 1899.

Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 19. Mai 1899.

Anwesend die Herren Vorstands-Mitglieder H. Landolt, E. Buchner, Th. Diehl, S. Gabriel, G. Kraemer, C. Liebermann, F. Tiemann, sowie in Vertretung des General-Secretärs Hr. R. Stelzner.

25. Der Vorstand beschliesst die Ueberreichung einer Adresse an die Royal Institution of Great Britain anlässlich ihrer Centenarfeier und betraut mit der Ueberreichung derselben Hr. Geheimrath Liebreich.

28. Der Vorstand cooptirt als einheimisches Ausschussmitglied für den Rest des Jahres 1899 an Stelle des verstorbenen Hr. C. Scheibler Hr. C. A. Martius.

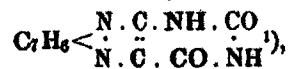
Der Vorsitzende:
 H. Landolt.

Der Schriftführer:
 F. Tiemann.

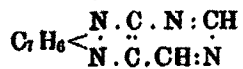
Mittheilungen.

249. O. Kühling: Ueber die Reduction des Toluallloxazins.
 (Eingegangen am 30. Mai.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden in der Absicht unternommen, das von mir dargestellte Toluallloxazin,



in die sauerstofffreie Verbindung der Formel:



zu verwandeln. Das Ziel ist bisher nicht erreicht worden. Wenn ich die bisher gewonnenen Resultate schon jetzt publicire, so geschieht das, weil von mehreren anderen Seiten in ähnlicher Richtung gearbeitet wird und ich mir das Recht zur ungestörten weiteren Bearbeitung des Themas sichern möchte.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2365.

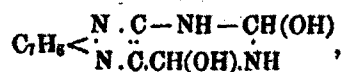
Die gebräuchlichen Reductionsmittel haben in diesem Fall meist versagt. Fassbare Resultate wurden bisher nur bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure erhalten, doch bleibt auch hierbei der Alloxan-kern unverändert. — Die Operation verlief in folgender Weise:

Wird feingepulvertes Toluallloxazin in die 10-fache Menge rauchender Jodwasserstoffsäure eingetragen, so färbt es sich sofort intensiv schwarz. Erhitzt man nun das Gemenge auf dem Wasserbade und setzt von Zeit zu Zeit einige Stückchen gelben Phosphors hinzu, so löst sich die Masse allmählich auf. Die erhaltene hellgelbe Lösung wurde in Wasser gegossen und schied nun nach kurzem Stehen schöne gelbe Nadeln ab. Diese stellen das Jodwasserstoffsäure Salz einer nicht eben stark basischen Verbindung dar, das beim Waschen mit Wasser unter Abgabe von Jodwasserstoffsäure theilweise zersetzt wird. Es hinterbleibt ein weisses Pulver, welches auch beim Digeriren des Jodhydrats mit Natriumacetatlösung erhalten wird. Zur Reinigung wird das letztere in erwärmter concentrirter Salzsäure gelöst. Die intensiv gelbe Lösung scheidet nach einiger Zeit das Chlorhydrat der neuen Verbindung in gelben Nadeln ab. Letztere selbst wird aus der heissen, wässrigen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Ammoniak als röthliches, mikrokrySTALLINISCHES Pulver erhalten. — Der neue Körper schmilzt oberhalb 300°; er ist in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton fast unlöslich. In starken Säuren löst er sich leicht, von organischen Säuren wird er nur in der Hitze theilweise gelöst. Neben den basischen besitzt die Verbindung deutlich saure Eigenschaften. Sie löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien und in (viel) Ammoniak. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Die alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von concentrirter Alkalilauge ein weisses, krystallinisches Salz ab. — Aus der ammoniakalischen Lösung fällt ammoniakalische Silberlösung ein gelbes, gelatinöses Silbersalz, das sich schon beim Abfiltriren schwärzt.

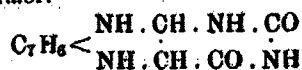
Gef. C 56.66, 57.26, H 4.88, 5.26, 5.14, N 24.31, 24.59.

Für ein Dihydroderivat der Formel $C_{11}H_{10}N_4O_2$ berechnet sich C 57.39, H 4.39, N 24.35, für ein Tetrahydrotoluallloxazin C 56.89, H 5.17, N 24.14.

Mit Rücksicht auf die immerhin besser stimmenden Zahlen der zweiten Formel und das unten beschriebene Oxydationsproduct sehe ich die Verbindung für ein Tetrahydrotoluallloxazin an. Dasselbe konnte entweder durch Reduction des Alloxan- oder des Azin-Kerns entstanden sein. Im ersteren Falle würde es der Formel:



im letzteren der Formel:



entsprechen. In Anbetracht der stark sauren Eigenschaften der Verbindung halte ich dieselbe für ein tetrahydriertes Azin der zweiten Formel, deren unveränderter Alloxankern die Acidität des Körpers genügend erklärt. — Ein hydroxyliertes Product der ersten Formel erscheint mir ausgeschlossen, weil dasselbe analog den hydrierten Isochinolonen leicht die Elemente des Wassers abspalten und in die ursprünglich gesuchte sauerstofffreie Verbindung übergehen müsste, was aber selbst bei erhöhten Temperaturen niemals beobachtet wurde. Der ersten Formel widerspricht auch die Unbeständigkeit des Silbersalzes.

Das Chlorhydrat wurde analysirt. Es ergab einen Chlorgehalt von 13.01 pCt., während sich für die Formel $C_{11}H_{12}N_4O_3 \cdot HCl$ 13.22 pCt. berechnen.

Acetyl- und Benzoyl-Derivate habe ich bisher nicht erhalten können; salpetrige Säure und Salpetersäure oxydiren leicht zum Toluallloxazin.

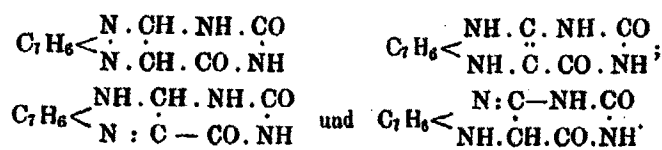
Dihydrotoluallloxazin.

Versetzt man die wässrig-salzsäure Lösung des Tetrahydrotoluallloxazins mit Platinchlorid, so scheiden sich im Laufe von 12 Stdn. feine, gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln ab. Die Gewinnung dieses Productes ist von vielen Zufälligkeiten abhängig und gelingt mit einiger Regelmässigkeit nur, wenn man mit geringen Mengen arbeitet. Die abgeschiedenen Nadeln sind meist mit einem körnigen Product verunreinigt, von dem sie mechanisch getrennt werden müssen. Die nadelartige Verbindung löst sich in heissem Wasser und scheidet sich unter günstigen Verhältnissen in schönen gelben Nadeln wieder aus. Bei dieser Art der Reinigung tritt indessen sehr häufig Zersetzung ein, und ich habe deshalb den Körper zur Analyse nur durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen der concentrirten Lösung durch Essigsäure gereinigt. Ich erhielt so ein aus feinen Nadeln bestehendes, hellgelbes Pulver, welches etwas oberhalb 300° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung ist in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich; von Aether, Aceton und Benzol wird sie nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung ist schwach gelb gefärbt und zeigt bläuliche Fluorescenz. Der Körper besitzt keine basischen Eigenschaften; er löst sich auch in Mineralsäuren nicht auf; dagegen wird er von Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht gelöst. Die Lösungen sind gelb gefärbt und zeigen grünlich-blaue Fluorescenz. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt durch ammoniakalische Silberlösung ein orangefarbenes Silbersalz, das sich am Licht schwärzt.

$C_{11}H_{10}N_4O_2$. Ber. C 57.89, H 4.85, N 24.35.
Gef. » 58.21, 57.97, » 4.82, 4.42, 4.25, » 23.90.

Trotz der schlecht stimmenden Zahlen halte ich die schwer zu reinigende Verbindung für Dihydrotolualloxazin und zwar aus folgenden Gründen: Der Körper entsteht, wie aus der Bildungsweise hervorgeht, durch Oxydation des Tetrahydrotolualloxazins und kann durch weitere Oxydation in Tolualloxazin verwandelt werden. Erhitzt man nämlich die wässrige Lösung mit Salpetersäure, so färbt sie sich unter Verschwinden der Fluorescenz gelb und scheidet nach kurzer Zeit ein sehr schwer lösliches, gelbes Product ab, das mit Tolualloxazin identificirt wurde. — Dafür, dass ein Dihydroproduct vorliegt, spricht ferner die wiederholt erwähnte Fluorescenz der Lösungen, welche den Körper in Analogie mit den ähnlich zusammengesetzten Dihydrochinoxalinen bringt, die nach den Untersuchungen von O. Fischer¹⁾ und Anderen sämmtlich Fluorescenz zeigen, während die normalen und tetrahydrierten Chinoxaline ganz wie hier das Tolualloxazin und sein Tetrahydroproduct nicht fluoresciren.

Für die Constitution der Dihydroverbindung kommen folgende Formeln in Betracht:



Die erste Formel bietet keine Erklärung für die Fluorescenz, die bei den bisher in der Azinreihe beobachteten Fällen stets an die Existenz eines hydrirten Stickstoffatoms geknüpft ist; die zweite Formel erscheint mir ausgeschlossen, weil sie noch beide Imidgruppen der Tetrahydroverbindung enthält und in Folge dessen keine Erklärung für das Verschwinden der basischen Eigenschaften liefert.

Demnach blieb für das Dihydrotolualloxazin eine der beiden letzten Formeln, für die noch geltend gemacht werden kann, dass Fluorescenz in der Chinoxalin- und Azin-Reihe vorzugsweise bei solchen Verbindungen beobachtet worden ist, deren Azinkern unsymmetrische Constitution zeigt. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln ist zur Zeit nicht zu treffen.

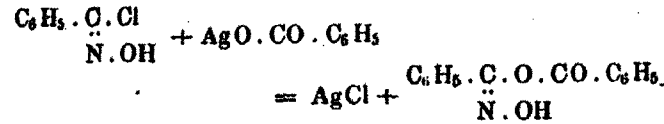
Anorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 24, 719.

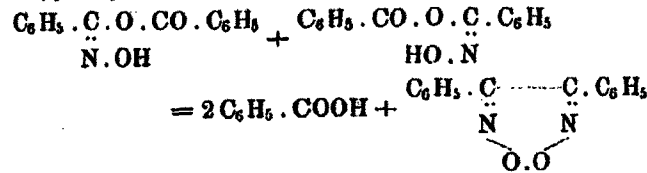
250. A. Werner und W. Skiba: Ueber Umlagerungen in der Benzhydroxamsäuregruppe.

(Eingegangen am 1. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde der Nachweis erbracht, dass die als Dibenzhydroxamsäure zu bezeichnende Verbindung, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, die auch als gemischtes Anhydrid von Benzhydroxamsäure²⁾, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot OH$, und Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot OH$, betrachtet werden kann, sehr unbeständig ist. Bei der Einwirkung von benzoësaurem Silber auf Benzhydroxamsäurechlorid,



entsteht sie, eine bei 95° schmelzende Verbindung. Sie kann nur kurze Zeit unverändert aufbewahrt werden, weil sie sich sehr bald in Benzoylbenzhydroxamsäure (Dibenzhydroxamsäure), $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, umwandelt. Das genauere Studium der spontanen Veränderung der Dibenzhydroxamsäure hat nun ergeben, dass neben der Benzoylbenzhydroxamsäure als Zersetzungsproducte auch Benzil-dioximhyperoxyd und Benzoësäure auftreten.



Die Absicht, womöglich den Mechanismus dieser doppelten Umwandlung klar zu legen, gab Anlass zu folgender Untersuchung, in der wir durch Variation der Hydroxamsäurechloride einerseits und der Silbersalze andererseits die Darstellung neuer Repräsentanten der Dibenzhydroxamsäurereihe anstrebten. Unsere Bemühungen in dieser Richtung waren vergebens, wir haben *m*-chlor-, *m*-nitro- und *p*-nitrobenzoësaures Silber auf $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot Cl$, benzoë- und *m*-nitrobenzoë-

saures Silber auf m -Nitrobenzhydroxamsäurechlorid, $C_6H_4 \begin{array}{l} NO_2 (m) \\ \langle \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot Cl \\ N \cdot OH \end{array}$, und endlich benzoë- und *p*-nitrobenzoësaures Silber auf *p*-Nitrobenz-

¹⁾ Tautomere Formel der Benzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$.

²⁾ Diese Berichte 27, 2198.

hydroximsäurechlorid einwirken lassen, in keinem Fall jedoch die erwartete Dibenzhydroximsäure in reinem Zustande zu isoliren vermocht, trotzdem in einzelnen Fällen die grössere Aetherlöslichkeit des primären Reactionproductes auf die ephemere Existenz derselben hinwies. Es bedingt somit der Eintritt der Radicale Cl und NO₂, gleichgültig, ob in den Kern des Hydroximsäurechlorids oder in denjenigen des zweiten Acylrestes erfolgend, eine Stabilitätsverminderung

der Verbindungen der Formel
$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$$

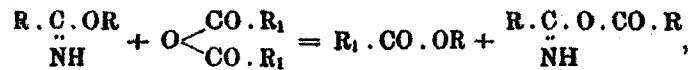
Auf die Unbeständigkeit der Diacylhydroximsäuren, resp. auf die Unmöglichkeit, bestimmte derselben aus Triacylhydroxylaminen zu erhalten, hat schon Lossen¹⁾ aufmerksam gemacht; so hat derselbe z. B. gezeigt, dass aus einer Verbindung, der man nach ihrer Entstehung die Formel

$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 wird zuweisen müssen,

beim Behandeln mit alkohol. Kali nicht
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$$
,

sondern $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$ entsteht.

Auch die von Pinner nachgewiesene Umlagerung der bei der Einwirkung von Säureanhydriden auf Imidoäther zu erwartenden Acylisoamide,



in gemischte secundäre Säureamide, $\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{CO} \\ \text{R}_1 \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$ (Pinner, diese Berichte 25, 1434), kann in Parallele gestellt werden zu den in der Dibenzhydroxamsäuregruppe beobachteten Umwandlungen.

An Stelle der erwarteten Verbindungen
$$\begin{array}{c} \text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}' \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$$
, treten

bei der Einwirkung von Silbersalzen organischer Säuren auf die Hydroximsäurechloride die nach den beiden typischen Zersetzungsreactionen zu erwartenden Producte auf: Acylbenzhydroxamsäuren, benzildioximhyperoxydartige Verbindungen und Benzoësäuren.

Die Substituenten im Phenylrest des Hydroximsäurechlorids oder der Säure des Silbersalzes wirken jedoch in hervorragendem Maasse auf die Richtung des Zersetzungsprocesses ein; während in einzelnen Fällen das Endproduct, ähnlich wie bei der Dibenzhydroximsäure, hauptsächlich aus Acylbenzhydroxamsäure besteht, erhält man von dieser in anderen Fällen fast nichts, sondern in der Hauptsache Benzildioximhyperoxydkörper.

Folgende Uebersicht giebt über diese Verhältnisse Aufschluss.

¹⁾ Ann. d. Chem. 186, 42.

	Dibenzhydroximsäure	Acyhydroxamsäure (Diacylhydroxamsäuren)	Dioximhydroxyd
1.	$C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ N . OH	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ Hauptproduct	$(C_6H_5)_2C_2N_2O_2$ sehr wenig
2.	$C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl(m)$ N . OH	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ Hauptproduct	$(C_6H_5)_2C_2N_2O_2$ wenig
3.	$C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(m)$ N . OH	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(m)$ Hauptproduct	$(C_6H_5)_2C_2N_2O_2$ wenig
4.	$C_6H_5 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(p)$ N . OH	$C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(p)$ wenig	$(C_6H_5)_2C_2N_2O_2$ Hauptproduct
5.	$NO_2(m) \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(m)$ N . OH	$NO_2(m) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(m)$ wenig	$[C_6H_4 \cdot NO_2(m)]_2C_2N_2O_2$ Hauptproduct
6.	$NO_2(m) \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ N . OH	$NO_2(m) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ wenig	$[C_6H_4 \cdot NO_2(m)]_2C_2N_2O_2$ Hauptproduct
7.	$NO_2(p) \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(p)$ N . OH	$NO_2(p) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2(p)$ nichts	$[C_6H_4 \cdot NO_2(p)]_2C_2N_2O_2$ ausschliesslich
8.	$NO_2(p) \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ N . OH	$NO_2(p) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ nichts	$[C_6H_4 \cdot NO_2(p)]_2C_2N_2O_2$ ausschliesslich

Aus diesem experimentellen Ergebnis ist der Schluss abzuleiten, dass allgemein der Eintritt der Nitrogruppe in einen der aromatischen Kerne die Bildung der Acylhydroxamsäure zurückdrängt, resp. die Bildung von Dioximhydroxyden günstig beeinflusst.

Der Vergleich der Versuche 3 und 5 und der Versuche 4 und 8 zeigt ferner, dass dieser Einfluss am grössten wird, wenn die Substitution im Kern des Hydroximsäurechlorids stattgefunden hat. Sehr charakteristisch tritt auch der Unterschied in der Stärke der Wirkung der Nitrogruppe in den verschiedenen Stellungen im Phenylrest zu Tage; in Parastellung ist diese Wirkung nämlich eine viel intensivere, als in Metastellung, wie durch Vergleich der Resultate von Versuch 6 und 8 resp. 5 und 7 deutlich zu erkennen ist.

Durch den eigenthümlichen Einfluss, den die in die aromatischen Kerne eintretenden Substituenten auf das quantitative Verhältniss der beiden charakteristischen Zersetzungsreactionen ausüben, wird die Frage aufgeworfen, ob diese Zersetzungen, trotz der verschiedenen Endproducte, nicht doch ihrem Wesen nach mit einander verwandt sind.

Dies dürfte als nicht unwahrscheinlich zu betrachten sein, wenn man folgenden Ueberlegungen folgt.

Die Unbeständigkeit der Dibenzhydroximsäuren beruht auf der leichten Abspaltbarkeit von Säure nach folgendem Schema:



Der so entstandene ungesättigte Rest $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{O}$ kann sich nun

nach zwei Richtungen weiter verändern, je nachdem der abgespaltenen Säure die Fähigkeit zukommt sich wieder anzulagern, in folgender Weise:



oder ihr diese Fähigkeit abgeht; im letzteren Falle tritt Polymerisation des ungesättigten Molekülrestes ein, in folgender Art:



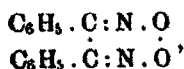
Diese Betrachtungsweise ermöglicht es somit, eine Erklärung der beiden Zersetzungsreactionen auf einheitlicher Grundlage abzuleiten.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von *m*-chlorbenzoesäurem Silber
auf Benzhydroxamsäurechlorid.

Wird Benzhydroxamsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot C \cdot Cl$, in absolut ätherischer Lösung mit einem Ueberschuss scharf getrockneten, *m*-chlorbenzoesäuren Silbers geschüttelt, nach etwa einer halben Stunde die ätherische Lösung abfiltrirt und im Vacuum verdunstet, so bleibt ein Reactionsproduct von sehr unscharfem Schmelzpunkt zurück; bei etwa 125° tritt theilweise Verflüssigung desselben ein und erst bei $140-142^\circ$ ist die Substanz vollständig geschmolzen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol können aus diesem Product prismatische Krystalle vom Schmp. 156° erhalten werden.

Aus dem ätherischen Rückstand, der den unscharfen Schmelzpunkt zeigt, wird beim Ausziehen mit wenig Aether eine Verbindung gewonnen, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmp. $114-115^\circ$ zeigt und Benzildioximhyperoxyd,



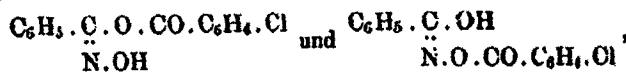
ist. Der schwerer lösliche Rückstand zeigt den Schmp. 154° ; nach einmaligem Umkrystallisiren desselben werden die oben erwähnten, kurzprismatischen, farblosen Kryställchen vom Schmp. 156° erhalten.

Die Analyse dieser letzteren ergab:

0.100 g Sbst.: 4.7 ccm N (13° , 725 mm).
0.2016 g Sbst.: 0.449 g CO_2 , 0.0704 g H_2O .
0.15 g Sbst.: 0.0746 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_3NCl$. Ber. C 60.98, H 3.63, N 5.08, Cl 12.88.
Gef. » 60.74, » 3.88, » 5.27, » 12.30.

Für die durch die Analyse gefundene empirische Formel ergeben sich unter Berücksichtigung der Bildungsweise zwei structurelle Auflösungen, nämlich



zwischen welchen zu entscheiden die synthetische Darstellung der letzteren Verbindung aus Benzhydroxamsäure und Metachlorbenzoylchlorid leicht gestatten musste. Die Reaction wurde in der Weise durchgeführt, dass die Benzhydroxamsäure in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von Soda versetzt und mit Metachlorbenzoylchlorid so lange durchgeschüttelt wurde, bis der Geruch des letzteren verschwunden war. Das unlösliche Reactionsproduct ballte sich zu erbsengrossen, kugeligen Stücken zusammen; ausgewaschen und ge-

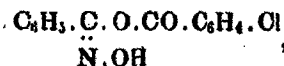
trocknet schmolz die Substanz bei 154°, nach einmaligem Umkrystallisieren bei 156°.

0.100 g Sbst. : 4.75 com N (14°, 727 mm).

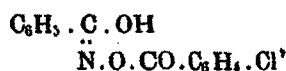
$C_{14}H_{10}O_3NCl$. Ber. N 5.08. Gef. N 5.82.

Die vollständige Identität dieser *m*-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure mit der durch Einwirkung von *m*-chlorbenzoësaurem Silber auf Benzhydroxamsäurechlorid gewonnenen Verbindung zeigte sich auch dadurch, dass eine Mischung der beiden Producte keine Schmelzpunkterniedrigung zeigte.

Trotz verschiedener, darauf gerichteter Bestrebungen ist es uns nicht gelungen, die *m*-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure,



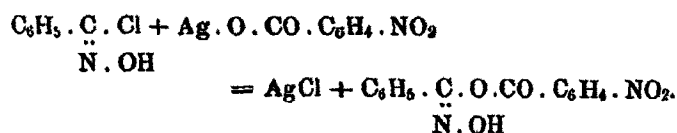
zu isoliren, es muss in Folge dessen angenommen werden, dass sie sich bei der Einwirkung von *m*-chlorbenzoësaurem Silber auf Benzhydroxamsäurechlorid entweder nicht bildet, oder, was wahrscheinlicher ist, dass sie sich sofort in die stabilere Form, in die Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure,



umlagert.

Einwirkung von *m*-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroxamsäurechlorid.

Der zu untersuchende Umsatz sollte unter Annahme normalen Verlaufes nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Aber auch hier konnte das nach dieser Gleichung zu erwartende Reactionsproduct, die *m*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure, nicht aufgefunden werden; bei der Untersuchung des Reactionsproductes wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Die ätherische Lösung, die nach $\frac{3}{4}$ -ständiger Einwirkung der beiden Reagentien (Benzhydroxamsäurechlorid und *m*-nitrobenzoësaures Silber) erhalten wurde, gab nach dem Verdunsten (im Vacuum) einen Rückstand, der gegen 80° zu schmelzen begann, jedoch erst bei 140° eine klare Schmelze zeigte. Mit wenig Aether konnte man demselben das leichter lösliche Benzildioximhydroxyd (Schmp. 114—115°) und eine Verbindung vom Schmp. 140° — *m*-Nitrobenzoësäure — ent-

ziehen. Der in Aether schwerer lösliche Antheil gab beim Umkrystallisiren aus Benzol farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 147—148°.

0.100 g Sbst.: 8.4 com N (11°, 733 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.64.

Bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt der neuen Verbindung bis auf 151°. Der hohe Schmelzpunkt dieser Substanz und ihre Beständigkeit liessen voraussehen, dass sie als *m*-Nitrobenzoyl-ester der Benzhydroxamsäure aufzufassen sein würde. Um hierüber Klarheit zu erhalten, wurde der letztere durch Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf Benzhydroxamsäure in Sodalösung synthetisirt. Das Reactionsproduct, kleine, derbe Kugeln darstellend, wurde, nach dem Waschen und Trocknen, aus siedendem Benzol umkrystallisirt, wobei die charakteristischen, centrisch gruppirten Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt zunächst bei 147—148° lag.

0.1084 g Sbst.: 0.2320 g CO_2 , 0.0366 g H_2O .

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 58.74, H 3.49.

Gef. » 58.38, » 3.74.

Das Hauptreactionsproduct bei der Einwirkung von *m*-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid ist somit *m*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Einwirkung von *p*-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid.

Wird Benzhydroximsäurechlorid in absolutem Aether aufgenommen und während etwa $\frac{3}{4}$ Stunden mit fein gepulvertem, scharf getrocknetem, *p*-nitrobenzoësaurem Silber tüchtig durchgeschüttelt, so hinterlässt die vom Unlöslichen getrennte ätherische Lösung beim Verdunsten einen Rückstand, der einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zeigt; bei 160° fängt derselbe an sich zu bräunen und schmilzt dann etwa bei 220° zur braunen Flüssigkeit.

Zur Zerlegung des Gemisches zieht man dasselbe mit etwas Aether aus; die ätherische Lösung scheidet beim Eindunsten prismatische Krystalle vom Schmp. 114—115° aus — Benzildioximhyperoxyd — und dann eine leichter lösliche Substanz, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in schwach gelben Blättchen vom Schmp. 238° erhalten wird. Schmelzpunkt sowohl wie Eigenschaften charakterisiren diese Verbindung als *p*-Nitrobenzoësäure. Der nach dem Ausziehen mit Aether zurückbleibende Rückstand, gegen 160° schmelzend, wird in heissem Methylalkohol gelöst; beim Abkühlen und Verdunsten der Lösung erhält man ein Gemisch von stark glänzenden, farblosen Kryställchen und von Benzildioximhyperoxydprismen. Die letzteren lassen sich theils mechanisch (sie sind

grösser und mehr matt), theils durch Umkrystallisiren entfernen; die so rein zu erhaltende Verbindung schmilzt bei 172°.

0.0878 g Sbst.: 7.6 ccm N (12.5°, 716 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.70.

Durch längeres Kochen mit Alkohol scheint die Verbindung zersetzt zu werden, indem bei dem Versuch, eine schwachgelb gefärbte Probe vom Schmp. 170° durch Kochen mit Methylalkohol und Thierkohle zu reinigen, nicht mehr die ursprüngliche Substanz, sondern eine Verbindung vom Schmp. 230°, wahrscheinlich *p*-Nitrobenzoesäure, gewonnen wurde.

Der Körper vom Schmp. 172° hat sich identisch erwiesen mit der durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf Benzhydroxamsäure entstehenden *p*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure. Die Darstellung erfolgt in ähnlicher Weise wie bei der *m*-Verbindung. Das Reactionproduct zeigt, aus Methylalkohol umkrystallisirt, die glänzenden Krystalle vom Schmp. 172°.

0.0808 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 723 mm).

0.1201 g Sbst.: 0.2601 g CO_2 , 0.0411 g H_2O .

$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 9.79, C 58.74, H 3.49.

Gef. » 10.02, » 59.06, » 3.80.

Das Gemisch der nach beiden Methoden gewonnenen Verbindungen zeigt keine Schmelzpunktdepression.

Einwirkung von *o*-nitrobenzoesäurem Silber auf Benzhydroxamsäurechlorid.

Die Reaction wurde, wie früher geschildert, mit einer ätherischen Lösung des Hydroxamsäurechlorids durchgeführt. Aus der filtrirten ätherischen Lösung verbleibt beim Verdunsten des Aethers ein helles Harz, welches durch Verreiben zum Erstarren gebracht werden kann. Zur Reinigung zieht man die Masse zunächst mit etwas Aether aus und krystallisirt dann den Rückstand aus Alkohol um. Man erhält dabei nadelförmige Krystalle, die zunächst den Schmp. 125° zeigen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren stellt sich der Schmelzpunkt auf 130–131° ein; aus hochsiedendem Ligroin erhält man die Verbindung in Form parallel verwachsener Prismen.

0.100 g Sbst.: 0.2138 g CO_2 , 0.0360 g H_2O .

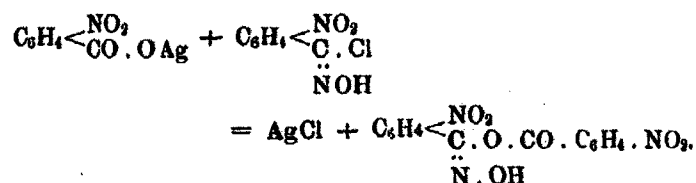
$C_{14}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 58.74, H 3.49.

Gef. » 58.13, » 3.98.

Dass die erhaltene Verbindung *o*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_4.NO_2(o)$, ist, ergibt sich aus deren Bildung bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Benzhydroxamsäure, die wie in den schon beschriebenen Fällen durchgeführt wurde. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, zeigt die auf diesem Wege gewonnene Verbindung den Schmp. 131–132°.

Einwirkung von *m*-nitrobenzoesäurem Silber auf *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid.

Die erwartete Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Das *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid wurde nach der üblichen Methode gewonnen. 2 g desselben wurden in ätherischer Lösung während etwa $\frac{3}{4}$ Stunden mit ganz trockenem, fein gepulvertem, *m*-nitrobenzoesäurem Silber geschüttelt, und, um Umlagerungen möglichst zu vermeiden, das Reaktionsgemisch durch eine Kältemischung bei niedriger Temperatur gehalten.

Die filtrirte ätherische Lösung ergab nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbliche Masse, die zwischen 100–150° schmolz. — Mit Aether ausgezogen, blieb ein Rückstand zurück, der zwischen 140° und 150° schmolz und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Hierbei wurden zunächst nadelförmige Krystalle, Schmp. 182–184°, erhalten: *m*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd, dann weisse Nadeln vom Schmp. 150–152°, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmp. 153–156° zeigten.

0.1028 g Sbst.: 11.83 ccm N (15°, 714 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. N 12.69. Gef. N 12.67.

Im ätherischen Auszug befindet sich eine Verbindung, die nach dem Abblasen des Aethers in unreinem Zustand (Schmp. 125–140°) zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbliche Blättchen vom Schmp. 140°, die *m*-Nitrobenzoesäure sind.

Zieht man den Chlorsilberrückstand, von dem die ätherische Lösung abfiltrirt wurde, mit heissem Methylalkohol aus, so erhält man weitere Mengen Dinitrobenzildioximhyperoxyd.

Die Verbindung vom Schmp. 153–154° ist *m*-Nitrobenzoyl-*m*-nitrobenzhydroxamsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, und nicht Di-*m*-nitrobenzhydroxamsäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$; $\text{N} \cdot \text{OH}$

dies wird durch die Bildung derselben Verbindung bei der Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf Hydroxylamin bewiesen. Bei dieser Darstellung entsteht gleichzeitig die bis jetzt nicht beschriebene *m*-Nitrobenzhydroxamsäure.

Es wird dabei am besten folgendermaassen verfahren: 18 g salzsaures Hydroxylamin werden in 300 g Wasser gelöst und mit einem

Ueberschuss von Soda ($1\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt. In diese Lösung trägt man 50 g gepulvertes *m*-Nitrobenzoylchlorid in kleinen Portionen ein und schüttelt das Gemisch im Scheidetrichter so lange kräftig durch, bis der Geruch nach Säurechlorid verschwunden ist, was längere Zeit erfordert. Das Reactionsproduct bildet erbsengrosse, kugelige Aggregate, die ein Gemisch von *m*-Nitrobenzhydroxamsäure und *m*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure sind.

Die Trennung kann folgendermaassen ausgeführt werden: Das Reactionsproduct wird mit warmem Alkohol, der die *m*-Nitrobenzhydroxamsäure aufnimmt, ausgezogen; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt eine röthliche Krystallmasse vom Schmp. 132° zurück, die so lange mit Aether extrahirt wird, bis sie vollkommen weiss ist; krystallisirt man sie dann verschiedene Mal aus Alkohol um, so erhält man weisse Kügelchen, deren Schmp. bei 151° liegt. In Lösung zeigt die Verbindung mit Eisenchlorid die typische kirschrothe Färbung der Hydroxamsäuren.

0.1016 g Sbst.: 13.8 ccm N (15° , 726 mm).

0.1084 g Sbst.: 0.1846 g CO_2 , 0.0860 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 46.15, H 3.29, N 15.38.

Gef. » 46.44, » 3.69, » 15.19.

Der in warmem Alkohol schwer lösliche Theil des Reactionsproductes wird in siedendem Alkohol gelöst; beim Abkühlen fallen sofort nadelige Krystalle aus, die zunächst etwas röthlich gefärbt sind, durch mehrmaliges Umkrystallisiren jedoch ganz weiss und frei von *m*-Nitrobenzhydroxamsäure (Ausbleiben der Eisenchloridreaction) erhalten werden. Sie zeigen dann den Schmp. $153 - 154^{\circ}$ und erweisen sich identisch mit dem durch Einwirkung von *m*-nitrobenzoesaurem Silber auf *m*-Nitrobenzoylchlorid erhaltenen Product vom Schmp. $153 - 154^{\circ}$. Ein Gemisch der beiden Körper zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

0.1011 g Sbst.: 11.8 ccm N (15° , 720 mm).

0.1237 g Sbst.: 0.2312 g CO_2 , 0.0342 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7$. Ber. C 50.76, H 2.72, N 12.69.

Gef. » 50.97, » 3.07, » 12.92.

Einwirkung von benzoësaurem Silber auf *m*-Nitrobenzhydroxamsäurechlorid.

Der Versuch wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Nach Abblasen des Aethers blieb eine weisse Masse zurück, deren Schmelzpunktprobe schon bei 70° Veränderung zeigte, jedoch erst bei $115 - 120^{\circ}$ vollständig geschmolzen war. Die Masse wurde mit wenig absolutem Aether ausgezogen und der schwer lösliche Rückstand, der nun bei etwa 150° schmolz, mit warmem Methylalkohol behandelt, wobei der Schmelzpunkt desselben auf $170 - 180^{\circ}$ stieg; aus heissem

Alkohol umkrystallisirt, wurde *m*-Dinitrobenzildioximhydroxyd vom Schmp. 182—184° gewonnen.

Die methylalkoholische Lösung gab beim Abkühlen und Verdunsten centimeterlange Krystallnadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 153—154° zeigten.

0.1019 g Sbst.: 9.25 ccm N (17°, 728 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. N 9.79. Gef. N 10.07.

Aus der ätherischen Lösung und aus der methylalkoholischen Lauge konnte eine weisse Substanz vom Schmp. 90—112° isolirt werden, deren Schmelzpunkt nach Umkrystallisation auf 120° stieg und die Benzoësäure war. Aus der Menge der gebildeten Benzoësäure und des *m*-Dinitrobenzildioximhydroxyds muss geschlossen werden, dass sie die Producte der Hauptreaction sind; Benzoyl-*m*-nitrobenzhydroxamsäure, welche Verbindung in der bei 153° schmelzenden Substanz, wie die Synthese beweist, vorliegt, entsteht nur in untergeordneter Menge.

Benzoyl-*m*-nitrobenzhydroxamsäure wurde synthetisch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *m*-Nitrobenzhydroxamsäure bei Gegenwart von Soda dargestellt. Sie schmilzt bei 153—154° und ist isomer mit der früher beschriebenen *m*-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure.

$C_6H_5.CO.NH.O.CO.C_6H_4.NO_2$ $NO_2.C_6H_4.CO.NH.O.CO.C_6H_5$
Schmp. 147—148°. Schmp. 153—154°.

0.1016 g Sbst.: 8.9 ccm N (13°, 730 mm).

0.1293 g Sbst.: 0.2764 g CO_2 , 0.0420 g H_2O .

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. C 58.74, H 3.49, N 9.79.

Gef. » 58.30, » 3.61, » 9.92.

Einwirkung von *p*-nitrobenzoësaurem Silber auf *p*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid.

Trotzdem diese Reaction verschiedene Mal durchgeführt wurde, ist es weder gelungen die Di-*p*-nitrobenzhydroximsäure, noch die *p*-Nitrobenzoyl-*p*-nitrobenzhydroxamsäure aus dem Reactionsproduct zu isoliren. Die nach dem Abblasen des Aethers zurückbleibende Masse zeigt einen sehr unscharfen Schmelzpunkt. Bis 170° bleibt sie fast unverändert, dann vermindert sie stark das Volumen, bräunt sich und verflüssigt sich zum Theil, bis bei 210—220° vollständiges Schmelzen beobachtet wird.

Zieht man den Aetherrückstand mit wenig kaltem Alkohol aus, so bleibt ein schwer löslicher Theil zurück, aus dem durch Umkrystallisiren nur *p*-Dinitrobenzildioximhydroxyd isolirt werden kann. In der alkoholischen Lösung findet sich *p*-Nitrobenzoësäure vom Schmp. 237° vor.

Da trotz sorgfältigem Suchen keine *p*-Nitrobenzoyl-*p*-nitrobenzhydroxamsäure gefunden werden konnte, so wurde auch der Chlorsilberniederschlag daraufhin untersucht; durch Ausziehen mit kaltem Alkohol entzog man ihm *p*-Nitrobenzoesäure, beim nachherigen Behandeln mit heissem Alkohol ging nur *p*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd in Lösung. Der Reactionsprocess, der beim einfachsten Glied vorherrscht und zur Benzoylbenzhydroxamsäure führt, kann somit hier nicht mehr nachgewiesen werden.

Um uns über die Eigenschaften, die der *p*-Nitrobenzoyl-*p*-nitrobenzhydroxamsäure zukommen, zu orientiren, haben wir die Verbindung durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzoylchlorid auf Hydroxylamin dargestellt.

Das Gemisch der Reactionsproducte wurde mit warmem Alkohol behandelt, der die *p*-Nitrobenzhydroxamsäure leicht auflöst. Aus der Lösung erhält man röthliche Nadeln, die man mit Aether wäscht und dann mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt; der Schmelzpunkt der reinen *p*-Nitrobenzhydroxamsäure liegt bei 177°.

0.0827 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 716 mm).

0.1068 g Sbst.: 0.1807 g CO₂, 0.0353 g H₂O.

C₇H₆N₂O₄. Ber. C 46.15, H 3.27, N 15.38.

Gef. » 46.14, » 3.66, » 15.21.

Der in Alkohol schwerlösliche Theil des Reactionsproductes wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in Form glänzender Nadeln vom Schmp. 173–176° erhalten; beim Herausnehmen aus der Krystallisationsflüssigkeit werden die Nadeln bald matt und undurchsichtig; zur Analyse wurde die Verbindung eine Stunde bei 110° im Trockenschrank gehalten.

0.1004 g Sbst.: 11.8 ccm N (12°, 700 mm).

0.1043 g Sbst.: 0.1946 g CO₂, 0.0289 g H₂O.

C₁₄H₉N₃O₇. Ber. C 50.76, H 2.72, N 12.69.

Gef. » 50.83, » 3.08, » 12.81.

Einwirkung von benzoësaurem Silber auf *p*-Nitrobenzhydroxamsäurechlorid.

Der Versuch ist in bekannter Weise durchgeführt worden. Der Aetherrückstand wurde mit kaltem Alkohol ausgezogen, wobei Benzoesäure aufgenommen wurde, und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei Nadeln vom Schmp. 196–198° entstanden, die *p*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd waren.

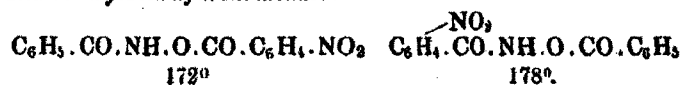
Auch im Chlorsilber war keine Benzoylparanitrobenzhydroxamsäure enthalten; beim Auskochen desselben mit Alkohol konnte nur *p*-Dinitrobenzildioximhyperoxyd isolirt werden.

Um uns noch über die Eigenschaften, die der Benzoylparanitrobenzhydroxamsäure, NO₂. C₆H₄. CO. NH. O. CO. C₆H₅, zukommen,

zu orientiren, haben wir diese Verbindung aus *p*-Nitrobenzhydroxamsäure und Benzoylchlorid nach der gewöhnlichen Methode dargestellt.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurden feine, farblose Blättchen vom Schmp. 178° gewonnen.

Diese Verbindung ist isomer mit der bei 172° schmelzenden *p*-Nitrobenzylbenzhydroxamsäure:



0.1011 g Sbst.: 9.4 ccm N (13.5°, 702 mm).

0.1449 g Sbst.: 0.3135 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₄H₁₀N₂O₆. Ber. C 58.76, H 3.49, N 9.79.

Gef. » 59.00, » 3.69, » 10.09.

Zürich, Universitätslaboratorium Mai 1899.

251. Joh. Pinnow:

Zur Darstellung des α -Dinitrodimethylanilins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

α -Dinitrodimethylanilin erhält man aus Dinitrochlorbenzol und Dimethylamin oder nach Mertens¹⁾ aus Dimethylanilin mit verdünnter Salpetersäure, ein Verfahren, das bei wiederholten Versuchen mich nur ausnahmsweise zum gewünschten Resultate führte. Durch Nitrirung mit verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart reichlicher Mengen Schwefelsäure liess sich dagegen, wie A. Schuster²⁾ gefunden hat, glatt Dinitrodimethylanilin gewinnen, zumal wenn man etwas fertiges, selbst unreines Product zur Einleitung der Krystallisation beifügt. Uebelstände des Verfahrens sind die verhältnissmässig grosse, nöthige Menge Salpeter- und Schwefel-Säure und der Umstand, dass die Ausbeute an noch nicht umkrystallisirtem, obschon ziemlich reinem Dinitrodimethylanilin zwischen 90 und 110 pCt. des angewandten Dimethylanilins schwankt, während die Theorie 174.4 pCt. erbeischt. Versuche, die Säuren zu einer zweiten Nitrirung auszunutzen, blieben erfolglos; die Ausbeute fiel gering aus, das Product war minderwerthig. Auch Anwendung stärkerer Salpetersäure³⁾, um die Ausbeute zu steigern, — natürlich unter entsprechenden Vorsichtsmaassregeln — führte nicht zum gewünschten Ziele. In Lösung bleibt ein

¹⁾ Diese Berichte 19, 2123.

²⁾ Diese Berichte 29, 1053.

³⁾ Joh. Pinnow und E. Koch, diese Berichte 30, 2851.

rothes Oel, wie nachstehende Untersuchung zeigt, das *o*-Nitrodimethylanilin. Dieses wird jedoch nicht weiter nitrirt, wie denn *o*-substituirte Dialkylaniline salpetriger Säure und Salpetersäure gegenüber ein von dem anderer tertiärer Aniline abweichendes Verhalten zeigen¹⁾. Mit *o*-Nitrodimethylanilin zusammen beträgt die Ausbeute bis 98.8 pCt. Nach Versuchen mit *o*-Acetylamidodimethylanilin, Dimethyl-*o*-toluidin und, vorstehenden Ausführungen gemäss, auch mit *o*-Nitrodimethylanilin lassen sich *o*-substituirte Dialkylaniline in verdünnt schwefelsaurer Lösung nicht nitriren; diesen schliesst sich ferner das *o*-Acetylamidodimethyl-*p*-toluidin ($\text{CH}_3 : \text{N} : \text{N}(\text{CH}_3)_2 = 1 : 2 : 4$) an, welches selbst bei 40° intact bleibt. Dagegen reagiren lebhaft die beiden Dimethylnaphtylamine.

Das *o*-Nitrodimethylanilin hat neuerdings P. Friedländer²⁾ aus *o*-Dinitrobenzol und Dimethylamin bzw. durch Alkylierung von *o*-Nitrilanilin erhalten und als rothes, auch bei -15° nicht erstarrendes Oel beschrieben. An Merkmalen führt derselbe Forscher nur die Krystallform des Sulfates und Platindoppelsalzes (ohne Messungen) an; als analytischer Beleg dient ausschliesslich eine Platinbestimmung des letzteren. Zur Isolirung und Kennzeichnung der Base sei daher Folgendes mitgetheilt.

Die bei der Nitrirung des Dimethylanilins (l. c.) erhaltene, vom Dinitrodimethylanilin abgesaugte Lösung wird mit grob gepulverter Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. So wurden erhalten aus 35 g Dimethylanilin 31.2 g Dinitrodimethylanilin und 16.1 g *o*-Nitrodimethylanilin, aus 49 g Dimethylanilin 41.9 g Dinitrodimethylanilin bzw. 25.5 g rohes oder 22 g gereinigtes *o*-Nitrodimethylanilin. Der Aetherrückstand wurde nämlich mit der doppelten Menge Salzsäure von 20 pCt. durchgeschüttelt, die Lösung filtrirt, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und vorsichtig Soda zugegeben; die anfangs auf Sodazusatz auftretende starke Trübung verschwand allmählich und wenig eines körnigen Pulvers setzte sich zu Boden. Bei fortgesetzter Neutralisirung trat ein Punkt ein, bei welchem auf neuen Sodazusatz sich reichliche Mengen eines rothen Oeles auszuscheiden begannen. Nunmehr wurde filtrirt, die Base mit Soda gefällt, in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Kali der Aether verjagt. Das rückständige Oel war *o*-Nitrodimethylanilin.

0.1980 g Sbst.: 0.4207 g CO_2 , 0.1126 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 57.83, H 6.02.

Gef. » 57.94, » 6.82.

Zur Charakterisirung wurde in alkoholischer Lösung das Pikrat dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, unter Verwerfung äusserst

¹⁾ Grimaux und Lefèvre, Compt. rend. 112, 727; Joh. Pinnow, diese Berichte 31, 2987; P. Friedländer, Monatsh. 19, 633.

²⁾ Monatsh. 19, 635.

geringer Mengen schwer löslicher Substanz; nach dem Auftreten dieser wäre das Oel nicht völlig rein gewesen: Feine, hellgelbe Prismen, neben Nadeln vom Schmp. 102—103.5°, die sich spielend in Aceton, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen.

0.1497 g Sbst.: 28.35 ccm N (23°, 752.9 mm).

$C_8H_{10}N_2O_7$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.55.

Die Reduction mit Zinn und Salzsäure (11 g *o*-Nitrodimethylanilin, 22 g zerriebenes Zinn, 80 ccm rohe Salzsäure) lieferte unter den üblichen Cautelen *o*-Amidodimethylanilin, welches ebenso wie das entsprechende Toluidinderivat¹⁾ von dem nebenher entstandenen, chlorhaltigen Körper und dem *N*-Methylbenzimidazol durch Krystallisation des Chlorhydrates geschieden wird: Farbloses, nach Menthol riechendes, (wenn scharf getrocknet) recht haltbares Oel vom Sdp. 217.5° (uncorr.) bei 751.5 mm Druck. Das Oel erstarrt in flüssiger Luft zu einem unter -50° schmelzenden Glase.

0.2728 g Sbst.: 0.702 g CO₂, 0.2199 g H₂O.

0.229 g Sbst.: 41 ccm N (21°, 770 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. C 70.59, H 8.82, N 20.59.

Gef. » 70.18, » 8.96, » 20.91.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der Base kirschroth.

Das Chlorhydrat ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, heisser Alkohol löst mässig, kalter schwer. Zur Umkrystallisation wurde die heiss gesättigte, wässrige Lösung mit dem 1½-fachen Volumen Alkohol versetzt; das Salz wurde mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen: Weisse Prismen, die sich bald röthen und bei 184—186° (uncorr.) unter Schwärzung und Aufschäumen schmelzen.

0.2274 g Sbst.: 0.3119 g AgCl.

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. HCl 34.93. Gef. HCl 34.89.

Reines Chlorhydrat wurden nur 5.55 g = 40 pCt. der Theorie gewonnen. Die aus den Mutterlaugen isolirte Base destillirte zwischen 218 und 250° (2.3 g); die zuletzt übergehenden Tropfen gaben ein in Salzsäure schwer lösliches Quecksilberdoppelsalz, eine Eigenschaft der Benzimidazole.

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet hochgelbe, lange, rhomboidische Tafeln, die bei 138—140° (uncorr.) unter starker Dunkelfärbung schmelzen.

0.2272 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

$C_8H_{12}N_2$, $C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 46.03, H 4.11.

Gef. » 45.69, » 4.30.

o-Acetylamidodimethylanilin wird erhalten durch Zugabe von Essigsäureanhydrid zur Eisessiglösung der Base, Fällen mit

¹⁾ Diese Berichte 28, 3042.

Ammoniak, Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren der lufttrocknen Substanz aus Ligroin: Weisse, feine, lanzettförmige Nadeln vom Schmp. 72–73°, die sich leicht in heissem, mässig in kaltem Ligroin lösen.

0.2112 g Sbst.: 29.4 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.51.

Durch halbstündiges Erhitzen des Acetylderivates mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht *N*- α -Dimethylbenzimidazol, wie Schmelzpunkt, Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse, Geruch beim Erwärmen und die Bildung eines schwer löslichen Quecksilberdoppelsalzes zeigten.

252. Felix B. Ahrens: Ueber Staphisagroin und Staphisagroidin.

(Berichtigung.)

[Aus dem landw.-techn. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

In meiner Mittheilung im letzten Hefte der Berichte über den obengenannten Gegenstand sind leider durch einen für eine rechtzeitige Correctur zu spät entdeckten Rechenfehler die Formeln für das Staphisagroin und seine Salze unzutreffend aufgeführt worden. Das Staphisagroin hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{46}N_2O_7$ ¹⁾.

$C_{40}H_{46}N_2O_7$. Ber. C 72.07, H 6.9, N 4.2.
Gef. » 72.00, 71.55, 71.50, » 6.8, 7.04, 6.8, » 4.3.

Für das Pikrat:

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2[C_6H_5(NO_2)_2OH]$. Ber. C 55.5, H 4.62.
Gef. » 55.09, » 5.04.

Für das Platindoppelsalz:

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 7H_2O$. Ber. H_2O 10.4.
Gef. » 10.56, 9.9.

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Ber. C 44.62, H 4.46, N 2.6, Pt 18.1.
Gef. » 45.05, » 4.43, » 2.48, » 17.97.

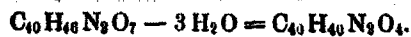
$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 3H_2O$. Ber. C 42.4, H 4.78, H_2O 4.78.
Gef. » 41.94, 41.5, » 4.83, 4.7, » 5.14.

Für das Golddoppelsalz:

$C_{40}H_{46}N_2O_7 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Ber. Au 29.3. Gef. Au 28.8.

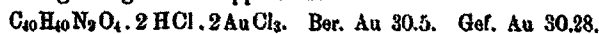
¹⁾ Die analytischen Beläge sind aus der vorigen Mittheilung zu ersehen.

Das Staphisagroidin entsteht im Sinne der Gleichung:



$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 78.4, H 6.5, N 4.5.
Gef. » 77.95, » 6.7, » 4.05.

Das zugehörige Golddoppelsalz:



Breslau, den 12. Juni 1899.

253. P. Jannasch und H. Weber: Ueber die Aufschliessung der Silicate durch Borsäureanhydrid.

(Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

I. Die Aufschliessung des Diathens.

Vor einigen Jahren¹⁾ theilte der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Heidenreich die obige neue Methode der Silicatanalyse mit, welche sich sehr bald als allgemein anwendbar herausstellte. Eine merkwürdige Ausnahme beobachtete ich aber damals bei dem Diathen (Cyanit), einem Aluminiumsilicat der Andalusitreihe (a. a. O. 219). Versuche, auch diese Mineraliengruppe der Borsäureschmelze zugänglich zu machen, beschäftigten uns bereits seit geraumer Zeit, und es waren erst vielfache Erfahrungen nöthig, ehe wir das uns gesteckte Ziel erreichten. Weder feinstes oder vorher stark durchgeglühtes Material konnte mit Borsäure aufgeschlossen werden, selbst nicht durch stundenlanges Glühen vor der Gebläseflamme; noch lieferte die Verwendung von Gemischen des Bortrioxyds mit Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfat oder Ammoniumborat positive Ergebnisse. Nur einmal gelang es uns, Diathenpulver durch Erhitzen mit Hydrazinsulfat und nachträgliches Schmelzen des Einwirkungsproductes mit Borsäure bis zu 85 pCt. aufzuschliessen, während die vorhergenannten Gemenge nur Zersetzungen bis zu 40 pCt. aufwiesen. Wie widerstandsfähig Aluminiumsilicate sind, bewiesen uns fernerhin specielle Aufschliessungsversuche mit Flusssäure — Schwefelsäure, wovon Diathen nur wenig angegriffen wird u. desgl. mit Fluorammonium²⁾, resp. Gemischen des Letzteren mit Ammoniumsulfat, womit es ebenfalls nicht möglich ist, ihn zum Zwecke seiner vollständigen Analyse auch nur annähernd hinreichend zu zersetzen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2822 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 208.

²⁾ Diese Berichte 22, 218 und W. Kalb, Inauguraldissert. Göttingen 1890, S. 16.

Was wir durch verschärfte chemische Angriffsmittel nicht zu zwingen vermochten, das versuchten wir nun durch die Steigerung der Schmelztemperatur unter Benutzung eines Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläses zu erreichen und zwar, wie gleich die ersten Versuche zeigten, mit geradezu überraschendem Erfolge. Freilich waren auch hier viele Schwierigkeiten zu überwinden, ehe wir die Schmelzen völlig in unsere Gewalt bekamen.

Wir verfahren jetzt hierzu äusserst einfach und sicher in der folgenden Weise: Vermittelst zweier oder dreier Gabeltheilungen lässt man Leuchtgas aus wenigstens 5—6 gewöhnlichen Zufuhrhähnen in eine mit weit ($2\frac{1}{2}$ mm) durchbohrter Aufsatzspitze versehene Gebläselampe eintreten und durch deren zweiten Hahn einen Sauerstoffgasstrom aus einer Elkan'schen Eisendruckbombe, dessen Regulirung sich durch Uebung rasch erlernt. Man stelle sich zunächst eine genügend hohe und recht breit brennende Flamme ein und suche den unteren leuchtenden Theil derselben möglichst einzuschränken. Mit dem Platin darf natürlich nur nichtleuchtende Flamme in Berührung kommen. Zur Aufschliessung des Silicates schmilzt man jetzt ca. 0.5° feinstes Pulver¹⁾ mit 15 g zerkleinertem Borsäureanhydrid, nach vorausgegangenem sorgfältigem Mischen, in der Weise über der gewöhnlichen Flamme und am Ende über dem Luftgebläse bis zum ruhigen Fluss zusammen, wie dieses früher am angegebenen Orte des Näheren beschrieben wurde, was aber nur eine zähe und trübe bleibende Masse giebt, schichtet jetzt 2—3 g feines Bortrioxydpulver darauf und glüht nunmehr über der Sauerstoffgebläseflamme, bis eine vollständig durchsichtige, glasklare Schmelze vorliegt, wozu man unter richtiger Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen 10 bis höchstens 15 Min. Zeit gebraucht. Beim Erkalten muss die ganze Masse vollkommen klar bleiben. Trübt sie sich, so rührt dieses von ausgeschiedener Kieselsäure her, welche die spätere Auflösung der Schmelze unnöthig verlangsamt. Nach Abkühlung des noch glühend heissen Tiegels in kaltem Wasser lässt man die Schmelze in eine geräumige Porzellanschale von 21.5 cm im Lichten und 6.5 cm Tiefe²⁾ fallen, überdeckt letztere sogleich mit einer runden Glasplatte und überschüttet sie

¹⁾ Wozu man bei einiger Uebung und Benutzung glatter und geräumiger Achatschalen $\frac{1}{2}$ —1 Stunde brauchen wird. Die Zeit für das Feinpulvern der Silicate kann gegenüber der Gesamtdauer der ganzen Analyse wohl kaum in Betracht kommen. Die groben Borsäurestücke zerschlägt man vor ihrem späteren Zerreiben in der Achatschale zweckmässig in einem grösseren Stahlmörser. Eine Verunreinigung durch Eisenspuren ist hierbei absolut ausgeschlossen (siehe meinen Leitfaden der Gewichtsanalyse, S. 196, Anm. I.).

²⁾ Dem hiesigen analytischen Laboratorium steht eine grosse Platinschale von 16 cm Weite und 8 cm Tiefe im Gewichte von ca. 400 g zur Verfügung, deren Benutzung grosse Vortheile bietet.

darin direct mit Salzsäure-Methylester, worauf man die Bedeckung bei Seite legt und unmittelbar auf dem Asbestdrahtnetz mit etwa zollhoher Flamme unter Umrühren bis zum Kochen erhitzt. In 10—15 Min. hat man so bei zeitweisem Ersatz der verdampften Flüssigkeit etc. die Schmelze klar gelöst, um alsdann bis auf ein kleines Volumen einzudampfen und am Schluss auf dem Wasserbade zu trocknen. Der Rückstand wird 3—4 Mal unter besonderer Beachtung der Randpartien und des Rührstabes mit Zuhilfenahme einer kleinen Spritzflasche von Neuem mit Salzsäure-Methylester überschichtet und wiederholt eingetrocknet, um die letzten Reste noch vorhandener Borsäure zu verflüchtigen. Der im Platintiegel verbliebene, ganz unbedeutende Rest Schmelze ist rasch in etwas Salzsäure-Methylester auf dem Wasserbade (unter Bedeckung des Tiegels) gelöst und der Hauptflüssigkeit quantitativ zugefügt. Stellt man unter die mit Salzsäure-Methylester übergossene Aufschliessungsmasse in passendem Abstand ein leuchtendes, kaum fingerbreites Flämmchen, so kann man den ganzen Lösungsprocess ruhig sich selbst überlassen, ebenso auf einem nicht bis zum Sieden erhitzten Wasserbade.

Obige Art der Zersetzung der Silicatschmelze bezeichnet eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der früheren Auflösung derselben in verdünnter kochender Salzsäure, nachheriger Eintrocknung und Behandlung des daraus hergestellten Trockenrückstandes mit Salzsäure-Methylester zur Verjagung der Borsäure. Wir haben diese werthvolle Modification für die Borsäuremethode auf eine grosse Reihe von Silicaten angewandt und bewährt gefunden unter Feststellung der nachstehenden Verhältnisse:

I. Etwa 1 g Quarzporphyr wurde mit 10 g Borsäure vor dem Bunsenbrenner und der einfachen Gebläseflamme aufgeschlossen. Die erhaltene farblose und durchsichtige Schmelze löste sich in 20 Min. in Salzsäure-Methylester auf.

II. 0.7132 g Titaneisenerz aus Canada (Geschenk des Hrn. Prof. Nikol daselbst) + 5 g B_2O_3 lieferten eine unter den gleichen Bedingungen eine dunkle Schmelze mit hellröthlichen Partien, welche sich in Salzsäure-Methylester in 25 Min. löste. Die gewogene Kieselsäure betrug 0.0358 g, abzüglich eines in schwefelsäurehaltiger Flusssäure unlöslichen Rückstandes von Bisen-titanat = 0.84 pCt., was einem Kieselsäure-Gehalt von 4.18 pCt. in dem vorliegenden Titanit entspricht.

III. Orthoklas und Oligoklas, je 0.75 g + 8 g B_2O_3 , ergaben farblose, durchsichtige Gläser, welche sich in 15—25 Min. völlig lösten.

IV. Ebenso verhielt sich eine gleiche Menge Gneiss.

V. Schwarzer Turmalin von Tamatave auf Madagaskar lieferte eine dunkle, grünlich gefärbte Schmelze, die sich rasch in 5 Min. lösen liess.

Analytische Resultate.

Wir theilen im Folgenden zwei von uns nach der Borsäure-Methode ausgeführte Disthen-Analysen mit, wohl die ersten vollstän-

digen Analysen derjenigen Silicate, welche sogar einer Aufschliessung mit Ammoniumfluorid widerstehen und daher bislang nur durch Kaliumcarbonat zersetzt wurden, ein Verfahren, welches ja die gleichzeitige Bestimmung der Alkalien ausschliesst.

Ein Beispiel, dass die Aufschliessung derartiger Mineralien nach der Bleioxydmethode¹⁾ etwa durchgeführt wurde, ist uns nicht bekannt.

Daran schliessen wir noch zwei Analysen des im Schwarzwald sehr verbreitet vorkommenden hellen Quarzporphyrs, dessen Borsäureschmelze nach der neuen, soeben mitgetheilten Auflösungsart behandelt worden ist.

Analyse des Disthens von Lincoln Co. (N.-Carolina).		Analyse eines Quarzporphyrs aus dem Kinzigthal.	
I. Analyse.	II. Analyse.	I. Analyse.	II. Analyse.
SiO ₂ = 37.21 pCt.	37.11 pCt.	SiO ₂ = 71.84 pCt.	71.68 pCt.
Al ₂ O ₃ = 60.78 »	61.00 »	TiO ₂ = Spuren	Spuren
CaO = 0.33 »	0.34 »	Al ₂ O ₃ = 16.56 pCt.	16.60 pCt.
K ₂ O = 1.35 »	1.34 »	Fe ₂ O ₃ = 1.67 »	1.84 »
Na ₂ O = 0.52 »	0.41 »	CaO = 0.69 »	0.66 »
		MgO = 0.83 »	0.82 »
		K ₂ O = 5.06 »	5.02 »
		Na ₂ O = 0.60 »	0.44 »
		H ₂ O = 2.63 »	2.58 »
		99.85 pCt.	99.64 pCt.
100.19 pCt. 100.20 pCt.			
Der Glühverlust von 0.7582 g Disthenpulver betrug = 0.0003 g, daher das Mineral als wasserfrei anzusehen ist.			

II. Die Aufschliessung des Topases.

Dieses Mineral, dessen Constitution klar zu legen dem Einen von uns zusammen mit J. Locke und zur selben Zeit auch S. L. Penfield glückte, erwies sich fast noch hartnäckiger gegen alle Aufschliessungsversuche mit Borsäureanhydrid als der Cyanit. Nur äusserst feines Material konnte in ganz kleinen Mengen von 0.1–0.2 g bei gleichzeitiger Verwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Schmelzmittel und dann nur nach stundenlangem Gebläsefeuer bis auf geringe Procentanteile zersetzt werden. Auch bei dem Topas äusserte wiederum die Sauerstoffflamme eine erstaunliche Wirkung, indem hierbei die Aufschliessung spielend leicht vor sich ging.

Wir schmelzen zur Erreichung des Aufschlusses 0.5 g sehr feines Pulver wie früher mit 5 g Borsäure zunächst nur über dem Bunsenbrenner und schliesslich über dem Luftgebläse zusammen, wozu etwa 20 Minuten Zeit gehören. Hierauf schichten wir noch 7 g Borsäurepulver auf die erkaltete Masse und erhitzen neuerdings über der Sauerstoff-Leuchtgas-Flamme (6 Zufuhrhähne). Unter reichlicher Bil-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 364.

dung von entweichenden Blasen, ohne dass dabei eine weitere Steigung der Masse eintritt, klärt sich das Ganze zusehends rasch, und in durchschnittlich 10 Minuten ist die Aufschliessung vollendet. Als sehr vortheilhaft bewährte sich uns das zeitweilige Umrühren mit einem kurzen und dicken Platinspatel, wobei man zweckmässig die Augen vor der intensiven Lichtwirkung durch schwarze Brillengläser schützt. Eine so erhaltene, glasklare, stellenweise einen schwachen opalirenden Schimmer aufweisende Schmelze löst sich in 15 Minuten ohne Hinterlassung von Resten in Salzsäure-Methylester auf. Die in der Lösung befindliche Kieselsäure scheidet sich erst aus der stark eingeeengten Flüssigkeit gelatinös ab.

Wider Erwarten ergab uns die quantitative Analyse der Lösung die überraschende, höchst werthvolle Thatsache, dass unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gar keine Kieselsäure verloren geht, sondern alles Fluor des Topases in der Form von Borfluorid entweichen muss. Es gehört hierzu aber auch der von uns angewendete Ueberschuss von Borsäureanhydrid, der jedoch den Gang der Analyse selbst in keiner Weise erschwert, da sich selbst viel grössere Mengen des Schmelzmittels als die hier benutzten in kürzester Frist durch Salzsäure-Methylester verjagen lassen. Wir führen hier nur zwei Kieselsäurebestimmungen im Topas von Schneckenstein aus Sachsen auf, weil wir später eine ganze Reihe von vollständigen Topasanalysen, nach unserer neuen Methode ausgeführt, mittheilen werden. Da die frühere Möglichkeit der Siliciumbestimmung durch Aufschliessen des Topases mit Kaliumcarbonat, Ausfällung der in Lösung gebrachten Kieselsäure durch Ammoniumcarbonat u. s. f. (a. a. O.) an mancherlei Unsicherheiten leidet und die zu umständliche Bleioxydschmelze nur in der Hand des erfahrenen Fachanalytikers genaue Resultate geben kann, so ist die weitere Anwendung der Borsäureschmelze auch auf natürliche Kieselfluoride und Fluoride (s. später) als ein willkommener Fortschritt für eine wirklich exacte, chemische Erforschung dieser wichtigen Verbindungen und ihrer Gemische zu betrachten. —

Analytische Resultate.

I. 0.5074 g Topas gaben = 0.1747 g SiO_2 = 34.43 pCt., welche nach ihrer Verflüchtigung mit $\text{FH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ einen Rückstand von 0.0058 g hinterliessen. —

II. 0.4934 g Topas gaben = 0.1669 g SiO_2 = 33.82 pCt., welche einen mit FH nicht flüchtigen Rest von 0.0021 g einschlossen. —

Analyse I.
Gefunden 33.39 pCt. SiO_2

Analyse II.
33.35 pCt. SiO_2 .

Die Methode der directen Kieselsäurebestimmung neben grossen Mengen von Fluor wurde gleichzeitig angewendet auf einen siliciumhaltigen Flusspath aus Freiberg i. Sachsen und damit in demselben

ein Gehalt von etwa 2 pCt. Kieselsäure aufgefunden. Eine Reihe exact durchgeführter Flussspath-, Kryolith- und verwandter Analysen soll später im Zusammenhang mitgetheilt werden.

Um auch einen andern Beweis der Nichtbildung von flüchtigem Siliciumfluorid bei der Borsäureschmelze zu bringen, mischten wir 0.2576 g siliciumfreien Kryolith und 0.2864 g reine Kieselsäure mit 15 g Bortrioxyd zusammen, schmolzen bis zum klaren Fluss und gewannen aus dem in Salzsäure-Methylester gelösten Glase 0.2859 g SiO_2 wieder zurück, also annähernd die theoretische Menge. —

Mit der erfolgten Aufschliessung des Disthens und des Topases durch Borsäureanhydrid ist nunmehr die letzte Schranke gefallen, welche der vollständig allgemeinen Anwendung dieses Silicataufschliessungsverfahrens noch hindernd entgegenstand. Man ist jetzt überhaupt im Stande, jede Silicat-Analyse in kürzester Frist in eine einfache Zeolith-Analyse zu verwandeln. Die in der neuen Methode liegenden Vortheile sind, was Zeitersparniss und genaues Arbeiten anlangt, so überaus gross, dass ihr allmähliches Eintreten in die Stelle der älteren Vorschriften nur eine Frage der Zeit sein kann. Unter meinen Schülern hat sich dieselbe eine so allgemeine Beliebtheit und Anerkennung erworben, dass keiner mehr daran denkt, mit calcinirter Soda und schwefelsäurehaltiger Flusssäure seine quantitativ zu analysirenden Silicate aufzuschliessen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium. Juni 1899.

254. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Directe
Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Wir haben vor etwa Jahresfrist ¹⁾ gezeigt, dass sich Anilin bei Anwendung gewisser Oxydationsmittel in Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azoxybenzol, *p*-Amidophenol, *p*-Amidodiphenylamin etc. überführen lässt. Die Oxydirbarkeit des Anilins zu Nitrosobenzol ist — unabhängig von uns — auch von H. Caro ²⁾ nachgewiesen und sogar zu einer Darstellungsmethode des Nitrosobenzols ausgearbeitet worden. Caro bediente sich nicht, wie wir, des Kallumpermanganats, sondern

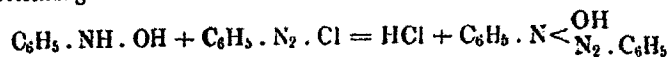
¹⁾ Diese Berichte 31, 1522; s. auch 32, 342.

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 845. Hr. Caro hat die neue, ausserordentlich elegante Darstellungsmethode des Nitrosobenzols bereits am 2. Juni 1898 zu Darmstadt in der Generalversammlung des Vereins Deutscher Chemiker mitgetheilt und am 1. Juni 1898 zum Patent angemeldet.

eines neuen, sehr viel zweckmässigeren Mittels, das er in gewissen Persulfatsorten entdeckte und das er durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf überschwefelsaures Kalium oder Ammonium in reichlicher Menge darstellen konnte.

Auch wir haben kürzlich — mit gütiger Einwilligung des Entdeckers — dieses seiner chemischen Natur nach noch unbekanntes Agens zur Oxydation des Anilins benutzt. Indem wir das Caro'sche Verfahren ein wenig abänderten, gelang es, den Oxydationsprocess bei der dem Nitrosobenzol vorausgehenden Stufe, nämlich bei der Bildung des β -Phenylhydroxylamins, festzuhalten. Wir brachten eine wässrige Lösung des Caro'schen Reagens bei niedriger Temperatur auf eine ätherische Lösung von Anilin zur Einwirkung; auf diese Weise fand das eminent oxydable Phenylhydroxylamin Schutz vor dem Angriff des Oxydationsmittels, durch welches es erzeugt war. Unsere Arbeitsweise war folgende:

Zu einer mit etwa 50 g Eisstückchen durchsetzten, in einem geräumigen Scheidetrichter befindlichen Lösung von 10 g Anilin in 50 ccm Aether wurden mittels einer Tropfvorrichtung unter beständigem, heftigem Schütteln 20 ccm der nach Caro's Vorschrift bereiteten, eiskalten Oxydationsflüssigkeit hinzugegeben, welche 0.173 g activen Sauerstoff enthielten; der Oxydationswerth war vorher durch Titration mit einer heissen Lösung von Mohr'schem Salz nach der für Persulfate ¹⁾ empfohlenen Methode festgestellt worden. Nach 6 Minuten dauerndem Schütteln wurde die wässrige Schicht abgelassen und mit Aether gewaschen. Den vereinigten, mit etwas Wasser durchgespülten Aetherextracten, welche nur wenig Nitrosobenzol enthielten, liess sich durch zweimaliges Schütteln mit je 75 ccm normaler Salzsäure ein Gemisch von Anilin und Phenylhydroxylamin entziehen; letzteres war durch alle charakteristischen Reactionen (Fehling's Lösung, Bildung von Nitrosobenzol durch Ferrichlorid etc.) scharf nachweisbar. Zu seiner Abscheidung diente, nachdem der gelöste Aether durch einen Luftstrom entfernt war, Diazobenzolchlorid, welches entsprechend der Gleichung



das Phenylhydroxylamin in Form des Bamberger-Blaskopf'schen Phenylazohydroxyanilids ²⁾ fällt, während das Anilin — da die Lösung überschüssige Mineralsäure enthielt — unverändert blieb. Das nach etwa 30 Min. langem Stehen (im Eiswasser) abfiltrirte Phenylhydroxyl-

¹⁾ Lu Blanc und Eckhardt, Z. f. Elektrochemie 1899, 536.

²⁾ Diese Berichte 29, 103 und Vierteljahrscr. der Züricher Naturf. Gesellsch. 1896, 178; s. u. Blaskopf's Dissert. pag. 42. Ueber die Nomenclatur s. diese Berichte 30, 228.

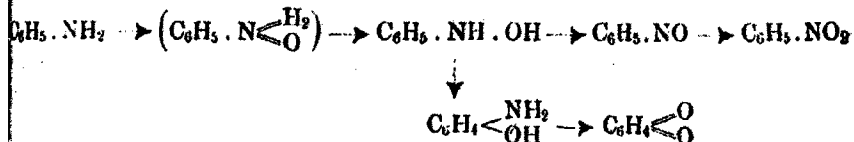
aminderivat — fast chemisch rein — wog 0.25 g. Einmal aus kochendem Ligroin krystallisiert, stellte es hell citronengelbe, bei 126—127°) schmelzende Nadeln vor, deren alkoholische Lösung durch wenig Ferrichlorid dunkelblau, durch mehr Ferrichlorid grün gefärbt wird. In Aetzkalken löst es sich, wenn auch schwierig, unter Salzbildung mit gelber Farbe auf. Mit saurer Bichromatlösung erwärmt, erzeugt es Nitrosobenzol.

Der directe Vergleich mit einem auf gewöhnliche Art hergestellten Controllpräparat ergab völlige Identität.

0.0966 g Sbst.: 18 cem N (24°, 716 mm).

$C_{12}H_{11}N_3O$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.62.

Durch den Nachweis, dass β -Phenylhydroxylamin als Oxydationsproduct des Anilins auftritt, ist die letzte noch vorhandene Lücke in der Reihe:



ausgefüllt; dass der Entstehung des Phenylhydroxylamins diejenige des (tautomerer) Anilinoxids, $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \swarrow H_2 \\ \searrow O \end{array}$, vorangeht, suchten wir in unserer Publication²⁾ über Dimethylanilinoxid, $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{l} \swarrow (CH_3)_2 \\ \searrow O \end{array}$, auf experimentellem Wege wahrscheinlich zu machen.

In analoger Weise wie Anilin haben wir auch Ortho- und Para-Toluidin zu den entsprechenden Hydroxylaminen oxydirt. Dieselben wurden von den gleichzeitig entstandenen, leicht isolirbaren Arrylnitrosokörpern durch Salzsäure getrennt und mittels Diazobenzolchlorid in Form der Azohydroxyamide zur Abscheidung gebracht.

Phenylazohydroxy-*o*-toluid bildet ganz schwach gelbliche (fast farblose), seidenglänzende, bei 79—79.5° schmelzende Nadeln, welche sich in Alkohol und Ligroin in der Kälte sehr viel schwieriger, als in der Hitze lösen, und daher beim Erkalten reichlich auskrystallisiren.

Phenylazohydroxy-*p*-toluid scheidet sich aus erkaltendem Ligroin in citronengelben, seidenglänzenden, bei 124° schmelzenden Nadeln ab, welche sich mit einem auf gewöhnliche Weise (aus *p*-Nitrotoluol) hergestelltem Controllpräparat identisch erwiesen.

¹⁾ schnell erhitzt.

²⁾ Diese Berichte 32, 342.

Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung beider Substanzen, der Ortho- und der Para-Verbindung, wenn es in sehr geringer Menge zugesetzt wird, tief blau, in etwas grösserer Menge aber grün.

Wir sind mit dem Nachweis beschäftigt, dass die Ueberführung von Anilinbasen in β -substituirte Hydroxylamine auch in andern Fällen möglich ist¹⁾.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenösa. Polytechnicums.

255. C. Graebe: Ueber Imine des Benzophenons und über die Constitution des Auramins.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Der Wunsch, die Frage nach der Constitution des Auramins endgültig zu entscheiden, hat mich veranlasst, die Imine und Phenylimine der Substitutionsproducte des Benzophenons einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Aus dem experimentellen Material hat sich nun als interessantes Resultat ergeben, dass durch Substituenten in Orthostellung die Bildung dieser stickstoffhaltigen Derivate ausserordentlich begünstigt wird.

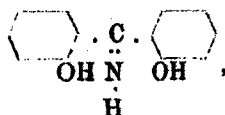
Nach M. Pauly²⁾ wirkt weder Ammoniak noch Anilin direct auf Benzophenon, weshalb er zur Darstellung des Phenylimins das Chlorid des Benzophenons benutzte. Gelegentlich einer Arbeit über Oxybenzophenone hatten Eichengrün und ich³⁾ gefunden, dass das 2.2'-Dioxybenzophenon (Xanthonsäure) leicht durch Ammoniak in einen stickstoffhaltigen Körper verwandelt wird, während Ammoniak auf 4.4'-Dioxybenzophenon nicht einwirkt. Wir hatten damals nur angegeben, dass die aus Xanthonsäure erhaltene, intensiv gelb gefärbte Verbindung die Zusammensetzung eines Aminooxybenzophenons, $C_6H_4(OH).CO.C_6H_4(NH_2)$, besitzt und dass es uns trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, sie in Acridon zu verwandeln, während sie leicht in Xanthon übergeht. Ich habe nun noch festgestellt, dass beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure aus derselben wieder Dioxybenzophenon regenerirt wird, und dass es ferner durchaus nicht

¹⁾ Nachschrift: Im Begriff, das Manuscript an die Redaction zu senden, ersehen wir aus einem in der Chem.-Zeitung (pag. 439) erschienenen Bericht über die Sitzung der Chemical Society vom 4. Mai 1899, dass Dunstan und Goulding eine secundäre Base der Fettreihe, das Diäthylamin, zu dem entsprechenden Hydroxylamin oxydirt haben.

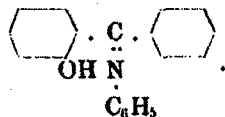
²⁾ Ann. d. Chem. 187, 199.

³⁾ Ann. d. Chem. 269, 321.

gelingt, sie zu diazotiren. Es spricht dies dafür, dass sie als das Imin des 2.2'-Dioxybenzophenons,



aufzufassen ist. Durch die beiden Hydroxyle in Orthostellung wird also bewirkt, dass in der Xanthonensäure der Ketonsauerstoff ausserordentlich leicht durch Imid ersetzt wird. Bei Versuchen mit *o*-Oxybenzophenon hat sich nun ergeben, dass es sich nicht direct in ein Imin verwandeln lässt, dagegen tritt beim Erhitzen mit Anilin schon bei 130–140° Wasserabspaltung auf, und es bildet sich das Phenylimin des Oxybenzophenons:

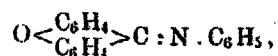


Diese Beobachtung veranlasste mich, das Verhalten einer Reihe substituierter Benzophenone gegen Anilin zu untersuchen. Es ergab sich als allgemeines Resultat, dass der leichte Ersatz des Ketonsauerstoffs durch die Gruppe N.C₆H₅ in den Benzophenonderivaten nur dann erfolgt, wenn mindestens ein Wasserstoff in Orthostellung durch andere Elemente oder Radicale ersetzt ist.

Bei diesen vergleichenden Versuchen wurden die betreffenden Benzophenonderivate mit dem gleichen Gewicht Anilin während drei Stunden auf 195–200° (in dem Gemenge gemessen) erhitzt und dann auf Bildung von stickstoffhaltigen Condensationsproducten untersucht. In den Fällen, in denen Reaction eingetreten war, genügte es meist, mit Alkohol zu versetzen, indem sich die gebildeten schwerlöslichen Phenylimine sofort ausschieden. Trat dies nicht ein, so wurde das beim Versuch zurückgebliebene Anilin mit verdünnter Essigsäure entfernt und dann untersucht, ob sich das Benzophenonderivat verändert hatte oder nicht. Unter diesen Bedingungen lieferten *o*-Oxybenzophenon, 2.4'-Dioxybenzophenon und 2.3.4-Trioxibenzenophenon die entsprechenden Phenylimine mit fast quantitativer Ausbeute, während *meta*- und *para*-Oxybenzophenon, sowie 4.4'-Dioxybenzophenon unverändert zurück erhalten wurden. Eine ziemlich gute Ausbeute lieferten *o*-Methoxybenzophenon und *o*-Chlorbenzophenon, während aus *meta*- und *para*-Chlorbenzophenon kein Phenylimin gebildet wurde. Eine verhältnissmässig geringe Menge eines stickstoffhaltigen Condensationsproductes war aus *o*-Methylbenzophenon entstanden. Diese ver-

schiedenen Phenylimine habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Keller untersucht; sie sind in der folgenden Abhandlung beschrieben. *o*-Nitrobenzophenon und *o*-Aminobenzophenon gehen unter obigen Versuchsbedingungen nicht in die entsprechenden Phenylimine über.

Das 2,2-Dioxybenzophenon liefert unter gleichzeitiger Rückbildung des Xanthourings das Xanthonphenylimin,



welches weiter unten in der Arbeit von Röder und mir beschrieben ist.

Abweichend von den oben erwähnten Orthoderivaten des Benzophenons verhält sich das Salicylresorcin, welches beim Erhitzen mit Anilin kein Phenylimin bildet, sondern in Salicylphenylamid und Resorcin gespalten wird, genau wie auch Ammoniak auf dasselbe einwirkt.

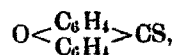
Ich habe Benzophenon wiederholt unter den angegebenen Versuchsbedingungen, d. h. bei 190–200° mit Anilin während mehrerer Stunden erhitzt, ohne eine isolirbare Menge Benzophenonphenylimin zu erhalten. Immerhin ist der Unterschied in Betreff der Einwirkung von Anilin auf Benzophenon einerseits und auf die Orthoderivate desselben andererseits nur ein relativer. Auch Benzophenon kann, entgegen den bisherigen Angaben, direct mit Anilin condensirt werden, wenn man die Reaction bei 240–250° vor sich gehen lässt und zwar im offenen Gefäss, damit das gebildete Wasser verdampfen kann. Diese Beobachtung führt zu einer zweckmässigen Darstellung des Benzophenonphenylimins, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Man erhitzt Benzophenon mit wenig Anilin in einem Kölbchen mit sehr langem Hals, welches sich in einem Bad von concentrirter Schwefelsäure oder Oel befindet, auf 240–250°; das Thermometer taucht in das Benzophenon. Aus einem Tropftrichter lässt man dann Anilin ganz langsam zutropfen, sodass bei mässigem Sieden die Temperatur des Gemenges während 6–8 Stunden auf 240–250° erhalten wird. Die hierzu nothwendige Menge Anilin hängt von der Anordnung des Apparats ab; bei meinen Versuchen habe ich 3–4 Mal so viel als Benzophenon benutzt. Wendet man ein Fractionirkölbchen an, so kann man das übergelohende Anilin auffangen. Zweckmässig ist es, in das Gemenge von Benzophenon und Anilin einen dicken Metalldraht einzutauchen, um beim Sieden ein plötzliches Uebersteigen zu verhindern. Ist die Reaction vollendet, so lässt man auf ungefähr 100° erkalten und giesst nach Zufügen von wenig Alkohol das Product in Wasser, welches etwas Essigsäure enthält, um das nicht verdampfte Anilin zu lösen. Das Ungelöste wird rasch fest und kann durch Behandeln mit kaltem Alkohol leicht von etwas unverändertem Benzo-

phenon befreit werden. Man erhält direct das Benzophenonphenylimin rein, vom Schmp. 112—113°, und in sehr guter Ausbeute.

Diese neue Methode, Benzophenon durch Anilin bei einer den Siedepunkt des letzteren erheblich übersteigenden Temperatur in Benzophenonphenylimin zu verwandeln, gestattet auch die Benzophenonderivate, welche keine Substituenten in Orthostellung enthalten, mit Anilin zu condensiren. So liefert das 4.4'-Dioxybenzophenon ein orange gelbes Phenylimin.

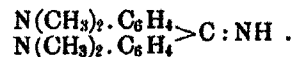
Wie das Benzophenonphenylimin selbst, sind alle Derivate desselben deutlich gelb gefärbt. Das Methyl- und das Chlor-Substitutionsproduct sind nur hellgelb, die Oxyderivate dagegen intensiv gefärbt und um so intensiver, je grösser die Zahl der Hydroxyle ist. Alle diese Verbindungen zeigen denselben chemischen Charakter wie das Auramin. Mit Salzsäure bilden sie gelbe Salze, welche beim Erwärmen mit Wasser in Anilinchlorhydrat und in die zur Darstellung benutzten Benzophenonderivate zerfallen. Genau so verhalten sich die von Hantzsch und Kraft¹⁾ durch Einwirkung von Benzophenonchlorid und Methoxybenzophenonchlorid auf Anilin und auf Amino-benzoösauren erhaltenen, gelb gefärbten Ketoniminoverbindungen.

Auch Schwefelwasserstoff wirkt auf die Phenylimine mehr oder weniger leicht ein; hierbei wird der Stickstoff durch Schwefel ersetzt wie bei der gleichzeitig von mir und von Fehrmann aufgefundenen Bildung des Tetramethyldiaminothiobenzophenons aus Auramin. Näher untersucht wurde das aus dem Phenylimin des Xanthon's erhaltene Xanthion,

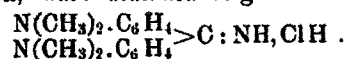


welches in der folgenden Abhandlung über das Oxim des Xanthon's beschrieben ist.

Aus allen Beobachtungen über die Ketonimine und Ketonphenylimine ergibt sich also die grösste Analogie mit dem Auramin; hiermit stimmt die von Anfang an gleichzeitig von Fehrmann und von mir aufgestellte Ansicht überein, dass dieser Farbstoff sowohl als freie Base wie in der Form der Salze ein Ketonimin ist:

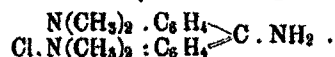


In Betreff der Constitution der Salze scheint es mir zweifellos, dass die Säuren sich mit dem Iminstickstoff verbinden, da ja auch das Imin des Dioxybenzophenons, sowie die unten beschriebenen Phenylimine gelbe Salze liefern. Dem salzsauren Auramin, dem käuflichen Farbstoff, wäre demnach folgende Formel zu zuertheilen:



¹⁾ Diese Berichte 24, 3518.

Dieser Ansicht hatte später Stock¹⁾ die Auffassung gegenüber gestellt, dass den Salzen des Auramins eine chinonartige Constitution zukomme und zwar dem Chlorhydrat die folgende:



Sollte dies der Fall sein, so müsste ein grosser Unterschied zwischen der Farbe der Auraminbase und deren Chlorhydrat vorhanden sein. Dies trifft aber nicht zu, denn das freie Auramin ist zweifellos gelb gefärbt und nur in ganz fein vertheiltem Zustand erscheint es fast farblos. Der Unterschied in der Färbung ist geringer, als zwischen Akridin und dessen Chlorhydrat und entspricht demjenigen, welchen die Oxybenzophenone einerseits und deren Salze andererseits zeigen. Auch das Phenylimin des Acetoxybenzophenons ist fast farblos, liefert aber ein gelbes Chlorhydrat. Wäre die chinonide Formel für die Salze die richtige, so könnte man das Auraminchlorhydrat dem Malachitgrün an die Seite stellen und vom letzteren durch Ersatz des nicht substituirten Phenyls durch Amid herleiten. Es sollte also auch eine ähnlich intensive, grüne oder blaue Färbung besitzen.

Die Annahme von Stock, welche der grossen Analogie des Auramins mit allen Ketoniminen widerspricht, stützt sich auf die Darstellung eines Acetylphenylauramins, eines Methylphenylauramins und eines Diphenylauramins. Keiner dieser Körper konnte aber in reinem, analysirbarem Zustand erhalten werden, wie dies für das Phenylauramin leicht der Fall ist. Für das Acetylphenylauramin liegen nur Zahlen für ein complicirtes Doppelsalz, welches Sulfo-cyanwasserstoffsäure und Sulfo-cyanzink enthält, vor, aus denen mit Bestimmtheit keine Formel sich ableiten lässt. Für das Methylphenylauramin und das Diphenylauramin ist nur das relative Verhältniss von Kohlenstoff und Stickstoff bestimmt. Ich habe versucht, nach Stock's Angaben Acetylphenylauramin und Methylphenylauramin darzustellen, habe aber gleichfalls nur Producte erhalten, die sich nicht reinigen lassen und glaube auf Grund dieser Versuche annehmen zu dürfen, dass diese Auraminderivate nicht existiren, wenigstens so lange es nicht gelungen ist, ihre Existenz durch Analysen zu beweisen.

Was besonders gegen eine Analogie des Phenylauramins mit einem möglicherweise entstehenden Methylphenylauramin spricht, sind vergleichende Versuche über Einwirkung von Anilin einerseits und Methylanilin andererseits auf Auramin. Wie zuerst in dem Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik angegeben ist, tritt beim Erhitzen von Auraminchlorhydrat mit Anilin eine Entwicklung von Ammoniak

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 47, 401.

auf, welche namentlich bei 130° reichlichst ist und gegen 180° aufhört, weil sie dann vollendet ist. Der vom überschüssigen Anilin befreite Rückstand gab Fehrmann Zahlen, welche dem Chlorhydrat des Phenylauramins entsprechen. Ich kann diese Beobachtungen vollkommen bestätigen und habe zur Controlle eine Chlorbestimmung des so erhaltenen Products ausgeführt, welche mit der Formel $C_{23}H_{26}N_3Cl$ gleichfalls stimmt.

Gef. Cl 9.6. Ber. Cl 9.3.

Bei Anwendung von reinem Methylanilin trat unter denselben Versuchsbedingungen keine merkliche Ammoniakentwicklung ein und aus der Schmelze liess sich nur unverändertes Auraminchlorhydrat isoliren.

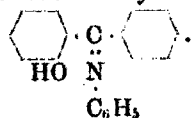
Gef. Cl 12.0. Ber. Cl 11.7.

Nach dem Entfernen des Methylanilins mittels Aether, lieferte der Rückstand sowohl auf Zusatz von Ammoniak wie von verdünnter Natronlauge, die mit Eis gekühlt war, nur Auraminbase. Die Thatsache, dass durch Anilin das salzsaure Auramin leicht in Phenylauramin übergeht und unter denselben Versuchsbedingungen nicht durch Methylanilin verändert wird, steht vollkommen mit der Ansicht im Einklang, dass auch in den Auraminsalzen die Gruppe C:NH vorhanden ist. Ich bin daher von Neuem und zwar vor Allem auf Grund der Untersuchung der Ketonimine und Ketonphenylimine in der Ansicht bestärkt worden, dass im Auramin wie in dessen Salzen das Gefärbtsein durch den Atomcomplex C:NH bedingt ist und dieselben als Ketoniminverbindungen aufzufassen sind. Die chromophore Gruppe C:NH steht in Betreff des Einflusses auf das Gefärbtsein so ziemlich in der Mitte zwischen den beiden Chromophoren CO und CS.

256. C. Graebe und F. Keller: Ueber Orthoderivate des Benzophenonphenylimins.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Folgenden werden wir diejenigen Verbindungen beschreiben, welche wir durch directe Condensation von Anilin mit den Orthosubstitutionsproducten des Benzophenons erhalten haben. Zur Darstellung im Kleinen haben wir das Gemenge der betreffenden Körper in einem Reagensrohr erwärmt, welches in ein mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Kölbchen tauchte. Zur Beobachtung der Temperatur befand sich das Thermometer direct in dem Gemenge. Will man grössere Mengen darstellen, so benutzt man zweckmässig Kolben und ein Oelbad.

Phenylimin des *o*-Oxybenzophenons,

Beim Erwärmen von *o*-Oxybenzophenon und Anilin bemerkt man den Beginn der Reaction bei 130°. Es wurden gleiche Gewichtsmengen beider Körper gemischt und die Temperatur während 2—3 Stunden auf 190—200° (im Gemenge gemessen) gehalten, wobei das überschüssige Anilin zum grössten Theil mit dem gebildeten Wasser verdampfte. Die Reactionsmasse liefert, aus Alkohol krystallisirt, das *o*-Oxybenzophenonphenylimin sofort rein und in sehr guter Ausbeute.

0.1442 g Sbst.: 0.4438 g CO₂, 0.0732 g H₂O.

0.2780 g Sbst.: 12.4 ccm N (24°, 729 mm).

C₁₉H₁₅ON. Ber. C 83.52, H 5.50, N 5.12.

Gef. » 83.72, » 5.63, » 5.00.

Es krystallisirt in intensiv gefärbten, goldgelben Säulen und schmilzt bei 138.5° (corr.). In Wasser ist es unlöslich; in heissem Alkohol löst es sich reichlich, weniger in kaltem. Wässrige Alkalien lösen es nicht; fügt man aber zu einer alkoholischen Lösung einige Tropfen Natronlauge und dann Wasser, so entsteht keine Fällung, wie dies der Fall ist, wenn man kein Alkali zugegeben hat. In Salzsäure von ungefähr 18 pCt. löst es sich mit gelber Farbe, und Wasser scheidet es wieder unverändert aus. Lässt man die Lösung längere Zeit stehen, so entfärbt sie sich unter Rückbildung von *o*-Oxybenzophenon; beim Erwärmen der salzsauren Lösung tritt dieses Zerfallen rasch ein. Beim Kochen mit Wasser bleibt das Phenylimin unverändert; beim Erhitzen mit Wasser auf 150° erfolgt Spaltung in Oxybenzophenon und Anilin.

Ein Acetylderivat, C₆H₅.C(:N.C₆H₅).C₆H₄.O.COCH₃, bildet sich beim Erwärmen des Oxybenzophenonphenylimins mit Essigsäureanhydrid und besteht, aus Alkohol krystallisirt, aus ganz hellgelben, fast farblosen Blättchen vom Schmp. 129°.

0.1583 g Sbst.: 0.4663 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

0.2680 g Sbst.: 10.6 ccm N (15°, 730 mm).

C₂₁H₁₇O₂N. Ber. C 80.00, H 5.40, N 4.44.

Gef. » 80.33, » 5.45, » 4.43.

Erwärmt man es ganz mässig mit Salzsäure von 18 pCt., so geht es mit gelber Farbe in Lösung; es scheidet sich dann ein gelbes Salz aus, dessen Zusammensetzung einem Chlorhydrat entspricht.

0.3301 g Sbst.: 0.1254 g AgCl.

C₂₁H₁₅O₂NCl. Ber. Cl 10.09. Gef. Cl 9.70.

Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Salz in Oxybenzophenon, Anilin und Essigsäure.

Das Phenylimin des *o*-Methoxybenzophenons, $C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, haben wir direct aus dem *o*-Methoxybenzophenon durch Erhitzen mit Anilin dargestellt, um zu untersuchen, wie weit das Hydroxyl im Vergleich mit Methoxyl befördernd auf die Phenyliminbildung wirkt. Es hat sich daraus ergeben, dass das Methoxybenzophenon ein längeres Erhitzen mit Anilin nöthig macht, wie das Oxybenzophenon. Es wurde daher zur Darstellung 1 Theil *o*-Methoxybenzophenon mit 3 Theilen Anilin während sechs Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Reactionsproducte wurde dann durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol der Methyläther des Oxybenzophenonphenylimins rein erhalten. Er bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 77° .

0.1206 g Sbst.: 0.3705 g CO_2 , 0.0659 g H_2O .

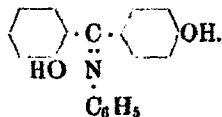
0.2283 g Sbst.: 11 ccm N (10° , 711 mm).

$C_{20}H_{17}ON$. Ber. C 83.62, H 5.90, N 4.87.

Gef. » 83.78, » 6.04, » 4.95.

Von der nicht methyilirten Verbindung unterscheidet er sich dadurch, dass eine alkoholische Lösung auch nach Zusatz von Alkali sofort durch Wasser gefällt wird. Gegen Salzsäure verhält es sich wie das *o*-Oxybenzophenonphenylimin.

Phenylimin des 2.4'-Dioxybenzophenons,



Gleiche Gewichte 2.4'-Dioxybenzophenon und Anilin wurden während drei Stunden auf $190-200^\circ$ erhitzt und die Reactionsmasse aus Alkohol krystallisirt. Das 2.4'-Dioxybenzophenonphenylimin bildet intensiv dunkelgelb gefärbte Nadeln oder Säulen und schmilzt bei 214° . In Alkalien löst es sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur; beim Kochen mit Alkali wird Anilin abgespalten. Mit Salzsäure bildet es ein gelbes Chlorhydrat, welches sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Ausser der Analyse wurde auch eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, um für eine der hier beschriebenen Verbindungen auch die Molekulargrösse sicher festzustellen.

0.1307 g Sbst.: 0.3792 g CO_2 , 0.0642 g H_2O .

0.2622 g Sbst. und 14.78 g Phenol gaben 0.455° Erniedrigung des Gefrierpunktes.

$C_{19}H_{15}O_4N$. Ber. C 78.91, H 5.12.

Gef. » 79.12, » 5.45.

Mol.-Gewicht: Ber. 289. Gef. 287.

Durch Essigsäureanhydrid entsteht ein grünlich-gelbes Diacetyl-derivat, $[C_6H_4(O.COCH_3)]_2C:N.C_6H_5$.

0.1299 g Sbst.: 0.3523 g CO_2 , 0.0638 g H_2O .

$C_{23}H_{19}O_4N$. Ber. C 73.99, H 5.09.

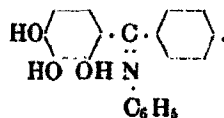
Gef. » 73.97, » 5.28.

In Salzsäure von 18 pCt. löst es sich kalt langsam und besser bei ganz mässigem Erwärmen; es scheidet sich nach einiger Zeit ein hellgelbes Chlorhydrat, $C_{23}H_{19}O_4N.ClH$, aus.

0.4821 g Sbst.: 0.1717 g AgCl.

$C_{23}H_{20}O_4NCl$. Ber. Cl 8.79. Gef. Cl 8.69.

Phenylimin des 2.3.4-Trioxybenzophenons,



5 g wasserfreies Alizarin gelb A¹⁾ wurden mit 3.5—4 g Anilin erhitzt. Bei 140° trat lebhaftere Wasserentwicklung auf, welche bei 175° fast aufhörte. Es wurde zum Verdampfen des überschüssigen Anilins und zur Vollendung der Reaction etwa zwei Stunden auf 200° erwärmt, dann Alkohol hinzugefügt, und da sich nichts ausschied, etwas Essigsäure zugegeben und die Flüssigkeit dann in Wasser gegossen. Die gefällte braungelbe Substanz wurde abfiltrirt und ausgewaschen und nach dem Trocknen direct analysirt.

0.1264 g Sbst.: 0.3446 g CO_2 , 0.0598 g H_2O .

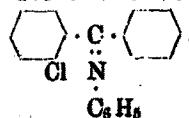
0.3019 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 729 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N$. Ber. C 74.71, H 4.91, N 4.59.

Gef. » 74.34, » 5.22, » 4.31.

Die Ausbeute war fast quantitativ. Das Trioxybenzophenonphenylimid schmilzt bei 95°, es ist in Wasser unlöslich und löst sich leicht in Alkohol und in Alkalien mit gelber Farbe. Carbonate lösen es in der Kälte nicht, aber beim Erwärmen. Salzsäure von 18 pCt. löst es mit gelber Farbe; beim Kochen dieser Lösung tritt Zersetzung ein.

¹⁾ Für das Alizarin gelb A hatten Eichengrün und ich angenommen, dass von den beiden möglichen Formeln diejenige die wahrscheinlichere ist, nach der es ein 2,3,4- und nicht ein 3,4,5-Derivat ist. Später sprachen sich auch Noelting und Alf. Meyer in demselben Sinne aus. Die Beobachtung, dass dieser Farbstoff mit Anilin ebenso leicht reagirt, wie die anderen Oxybenzophenone, welche ein Hydroxyl in Orthostellung enthalten, ist eine neue Bestätigung dieser Annahme. Graebe.

Phenylimin des *o*-Chlorbenzophenons,

Das *o*-Chlorbenzophenon hatte Overton¹⁾ als ein gegen 330° siedendes Oel nach der Friedel-Craft'schen Reaction aus *o*-Chlorbenzoylchlorid erhalten, welches er aus Salicylsäure darstellte. Da sich aber jetzt die *o*-Chlorbenzoesäure leicht vollkommen rein aus Anthranilsäure oder reinem *o*-Toluidin erhalten lässt, so wendet man besser diese Säure als Ausgangsmaterial an. Wir erhielten so das *o*-Chlorbenzophenon anfangs als Oel, welches aber nach längerem Stehen fest wurde. Ganz rein erstarrt es leicht, schmilzt bei 45.5° und destillirt 24° höher als Benzophenon, also bei 330° (corr.). Aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroin lässt es sich in Form gut ausgebildeter Tafeln erhalten. Gleiche Gewichtsmengen dieses *o*-Chlorbenzophenons und Anilins wurden 3—4 Stunden auf 200° erhitzt. Aus dem Rückstand wurden durch Krystallisation aus Alkohol hellgelbe Nadeln oder Säulen erhalten, welche in fein vertheiltem Zustand fast farblos erschienen. Im geschmolzenen Zustand tritt die gelbe Farbe aber deutlich auf. Sie schmelzen bei 128°, sind wenig in Alkohol und leicht in Chloroform löslich. Die Lösungen sind gelb und concentrirte Lösungen in Chloroform intensiv gelb.

0.8205 g Sbst.: 13.6 ccm N (15°, 730 mm).

0.2420 g Sbst.: 0.1238 g AgCl.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NCl}$. Ber. N 4.81, Cl 12.16.

Gef. » 4.77, » 12.60.

In mässig concentrirter Salzsäure löst sich das Chlorbenzophenonphenylimin mit gelber Farbe. Beim Kochen wie längerem Stehen tritt Entfärbung ein und scheidet sich *o*-Chlorbenzophenon aus. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff auf 140—150° wurde ein Oel erhalten, welches Schwefel enthielt und dessen Analyse für ein Gemenge von Chlorbenzophenon und Chlorthiobenzophenon spricht.

Phenylimin des *o*-Methylbenzophenons,

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Theil *o*-Tolylphenylketon mit 3 Theilen Anilin während 5—6 Stunden auf 200° erhitzt und dann der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das unver-

¹⁾ Diese Berichte 26, 28.

änderte Keton und das nicht verdampfte Anilin löste. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden lange Säulen von ganz hellgelber Farbe erhalten, die aber geschmolzen eine starke gelbe Färbung annahmen, ebenso waren die Lösungen gefärbt. Salzsäure von 18 pCt. löst das Phenylimin und beim Kochen wird Tolyphenylketon regenerirt. Das *o*-Methylbenzophenonphenylimin schmilzt bei 104.5°.

0.1940 g Sbst.: 0.6276 g CO₂, 0.1104 g H₂O.

0.2328 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 728 mm).

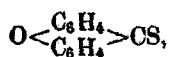
C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.56, H 6.27, N 5.16.

Gef. » 88.23, » 6.31, » 5.46.

257. C. Graebe und P. Röder: Ueber das Oxim und das Phenylhydrazon des Xanthons.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Thatsache, dass Xanthon und Euxanthon weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin Condensationsproducte liefern, hatte vor Jahren V. Meyer, sowie E. Spiegler¹⁾ veranlasst, die Körper der Euxanthongruppe als Lactone aufzufassen. Gestützt auf das Verhalten des Xanthons konnten Graebe und Feer²⁾ jedoch den Nachweis liefern, dass dasselbe, der älteren Ansicht entsprechend, als Ringketon aufgefasst werden muss, und in der Bildung des Xanthons aus Phenylsalicylsäure fand der Eine³⁾ von uns einen weiteren entscheidenden Beweis für diese Auffassung. Es ist uns nun gelungen, das Phenylhydrazon des Xanthons aus dem Thioderivat,



zu erhalten. Diesen neuen schwefelhaltigen Körper wollen wir zum Unterschied von dem früher von Graebe und Schulthess beschriebenen Thioxanthon, $\text{S} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{CO}$, welches sich Hydroxylamin und Phenylhydrazin gegenüber wie das Xanthon indifferent verhält, als Xanthion bezeichnen, entsprechend den Beschlüssen des Genfer Nomenclaturcongresses. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieses Xanthions dient das Einwirkungsproduct von Anilin auf Xanthon-säure.

¹⁾ Diese Berichte 17, 808 u. 810.

²⁾ Diese Berichte 19, 2607.

³⁾ Graebe, diese Berichte 21, 501.

Xanthonphenylimin, $O \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} \rangle C:N.C_6H_5.$

Zur Darstellung dieser Verbindung erwärmt man gleiche Gewichtstheile 2,2'-Dioxybenzophenon und Anilin; bei 130° tritt Reaction unter Wasserabspaltung ein. Man steigert allmählich die Temperatur und hält sie (in der Reaktionsmasse gemessen) 2—3 Stunden auf ungefähr 200°, wobei der grösste Theil des überschüssigen Anilins sich verflüchtigt. Der Rückstand wird dann mit wenig Alkohol behandelt, welcher das nicht verdampfte Anilin löst, während das Xanthonphenylimin ungelöst bleibt. Aus der Mutterlauge kann man noch eine geringe Menge desselben durch Zusatz von verdünnter Essigsäure gewinnen. Aus heissem Alkohol erhält man es in Form goldgelber Krystalle, welche bei 134.5° schmelzen. In heissem Alkohol ist es ziemlich reichlich und in kaltem wenig löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure löst es sich, und bei genügender Concentration scheidet sich ein intensiv gelb gefärbtes Chlorhydrat aus. Beim Kochen mit Wasser zerfällt dieses Salz in Xanthon und Anilin. In Alkalien löst sich das Xanthonphenylimin nicht. Beim Glühen desselben mit Zinkstaub wurde Xanthon erhalten.

0.1388 g Sbst.: 0.4280 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

0.1279 g Sbst.: 6.2 ccm N (17.5°, 781 mm).

C₁₅H₁₃ON. Ber. C 84.02, H 4.84, N 5.17.

Gef. » 84.09, » 4.78, » 5.40.

Xanthion, $O \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} \rangle CS.$

Man löst das Xanthonphenylimin in heissem Alkohol, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und lässt über Nacht stehen. Das Xanthion scheidet sich hierbei allmählich aus.

Das Xanthion krystallisirt in langen Nadeln, welche in Folge eines sehr starken Dichroismus dunkelroth oder braunroth erscheinen. Im durchfallenden Licht sind sie gelb; auch aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt erscheinen sie gelb. In heissem Alkohol ist es ziemlich reichlich, weniger in kaltem löslich. Die Farbe der Lösung ist grün, erscheint aber wegen starker Fluorescenz roth oder rothbraun. Schwefelkohlenstoff, welcher das Xanthion sehr leicht löst, liefert eine intensiv grüne, kaum fluorescirende Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Das Xanthion schmilzt bei 156°.

Die Zusammensetzung entspricht obiger Formel.

0.1442 g Sbst.: 0.3848 g CO, 0.0517 g H₂O.

0.1500 g Sbst.: 0.0172 g SO₄Ba.

C₁₃H₅OS. Ber. C 78.19, H 3.79, S 15.23.

Gef. » 72.80, » 4.01, » 15.70.

Verhalten des Xanthon gegen Hydroxylamin. Eine alkoholische Lösung von Xanthon wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat am aufsteigenden Kühler erhitzt; es trat nach und nach vollständige Entfärbung ein. Auf Wasserzusatz schied sich ein farbloser krystallinischer Körper aus, der stickstoffhaltig und schwefelfrei ist. Er schmilzt bei 161°. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit hellgelber Farbe und blauer Fluorescenz. In Salzsäure ist er löslich und wird auf Wasserzusatz wieder gefällt. Aetznatron löst ihn nur schwierig. Beim Kochen mit Salzsäure wird Xanthon erhalten.

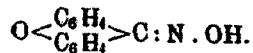
0.1189 g Sbst.: 0.3211 g CO₂, 0.0463 g H₂O.

0.2232 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 719.8 mm).

C₁₃H₉O₂N. Ber. C 73.88, H 4.84, N 6.65.

Gef. » 73.65, » 4.82, » 6.74.

Es hat sich also aus Xanthon das entsprechende Oxim, das Xanthonoxim gebildet:



Phenylhydrazon des Xanthon, $\text{O} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das Xanthon wird mit überschüssigem Phenylhydrazin (annähernd zwei Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung während 4–5 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt, wobei die Farbe der Lösung sich ändert und gelb wird. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man goldgelbe Nadeln, welche bei 152° schmelzen. Sollte etwas Xanthon nicht umgewandelt sein, so bleibt es in der Mutterlauge. In heissem Alkohol ist das Hydrazon ziemlich reichlich und wenig in kaltem löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Mit concentrirter Salzsäure übergossen, entsteht ein orangegelbes, schwerlösliches Salz, welches sich bei mässigem Erwärmen in der Salzsäure mit orangegelber Farbe löst. Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich Xanthon in Form farbloser oder hellgelber Nadeln aus. Die aus Xanthon erhaltene stickstoffhaltige Verbindung ist also das Phenylhydrazon des Xanthon.

0.1084 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 719.8 ccm).

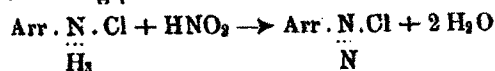
C₁₉H₁₄ON₂. Ber. N 9.77. Gef. N 9.65.

Genf, Universitätslaboratorium.

259. A. Hantzsch und M. Schümann: Zur Kenntniss des Diazotirungsprocesses.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Auffallender Weise liegen auch nur annähernd quantitative Bestimmungen über den Diazotirungsprocess¹⁾ und die Diazotirungsgeschwindigkeit der Anilinbasen noch nicht vor, obgleich dieser Vorgang zu den allerwichtigsten gehört, und ein genaueres Studium seiner Geschwindigkeit und ihrer Beeinflussung durch äussere Factoren wohl von allgemeinem Interesse ist. Das Vorhandensein dieser Lücke liegt zum Theil wohl darin, dass schon nach qualitativer Schätzung die Diazotirung ungemein rasch verläuft, zum Theil auch in dem Mangel einer geeigneten Methode, den Zustand dieses rasch veränderlichen Systems in einfacher Weise, und trotz der Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze, mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Das Ende des Diazotirungsprocesses:



lässt sich bekanntlich qualitativ gut mit Jodkalium-Stärke-Lösung nachweisen. Für quantitative Messungen des zeitlichen Verlaufs eignete sich, nach verschiedenen, im speciellen Theil anzugebenden Orientirungsversuchen, am besten die colorimetrische Bestimmung der in der Diazotirungsflüssigkeit noch vorhandenen salpetrigen Säure nach Trommsdorf (mit Jodzinkstärkelösung), wobei die Fehlerquellen durch besondere Versuche thunlichst so weit eliminirt wurden, dass die noch vorhandene salpetrige Säure bis auf etwa 1 pCt. annähernd genau bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse der im experimentellen Theil angeführten Messungen sind kurz folgende:

1. Die Diazotirung der Anilinbasen verläuft, wenn man störende Nebenprocesses, vor allem Bildung von Diazoamidokörpern, ausschliesst, auch in sehr starker Verdünnung so gut wie vollständig.

¹⁾ Die gleichbetitelt Abhandlung von Bamberger (diese Ber. 27, 1948) bezieht sich auf die Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf freie Anilinbasen: das interessante Resultat, dass hierbei sogen. Isodiazohydrate, d. i. primäre Phenylnitrosamine entstehen, hängt mit dem ausschliesslich in saurer Lösung verlaufenden eigentlichen Diazotirungsprocess aber insofern kaum zusammen, als unter demselben doch allgemein die Bildung von Diazoniumsalzen aus Aniliniumsalzen verstanden wird.

Auch Niementowski hat (diese Ber. 26, 49) zum Theil in Gemeinschaft mit Roszkowsky (Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 145) sich mit der Diazotirung des Anilins in neutraler und saurer Lösung beschäftigt, dabei aber hauptsächlich die Diazoamidbildung verfolgt. Auf diese Abhandlung werden wir im experimentellen Theil zurückkommen.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit des Diazotirungsprocesses ist ausserordentlich gross; sie nimmt aber, wie zu erwarten, mit steigender Temperatur bedeutend zu.

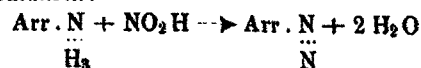
3. Die Diazotirungsgeschwindigkeit der von uns untersuchten aromatischen Amine Anilin, *p*-Toluidin, *m*-Xylidin, *p*-Bromanilin, *p*-Nitranilin ist auffallender Weise fast gleich gross; sie wird also durch Einführung positiver oder negativer Gruppen in den Benzolrest der Anilinbase nicht merklich beeinflusst, sofern auch hier secundäre Reactionen, vor allem Diazoamidbildung, vermieden werden.

4. Die Diazotirungsgeschwindigkeit wird durch überschüssige Säure etwas vergrössert; mehr als 1 Molekül überschüssiger Säure hat jedoch auf die Geschwindigkeit keinen merklichen Einfluss mehr, ist aber besonders bei schwachen Aminen (*p*-Nitranilin) wegen ihrer Schutzwirkung gegen secundäre Bildung von Diazoamidokörpern für den vollständigen Verlauf der Diazotirung erforderlich.

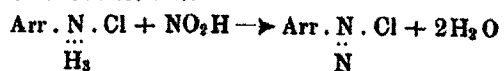
5. Aus der Diazotirungsgeschwindigkeit berechnet sich annähernd eine Constante nach der Gleichung zweiter Ordnung.

$$c = \frac{x}{(a-x)} \cdot \frac{1}{t}$$

Daraus geht hervor, dass der Process sich ausschliesslich zwischen zwei Stoffen vollzieht. Diese zwei activen Stoffe können, mit Rücksicht darauf, dass der Process auch bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure sich vollzieht, nur Aniliniumionen einerseits und undissociirte salpetrige Säure andererseits sein. Die Diazotirung ist also folgendermassen zu formuliren:



oder in üblicher Schreibweise:



In guter Uebereinstimmung damit steht, dass überschüssige Salzsäure den Process etwas beschleunigt; denn eine rein wässrige Lösung von Anilinchlorhydrat enthält bekanntlich in Folge hydrolytischer Spaltung auch eine gewisse Menge freies, also gegenüber der Diazotirung inactives Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$. Dieser Bruchtheil wird durch überschüssige Salzsäure ebenfalls in Anilinium-Ionen, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3$, verwandelt und vermehrt somit die Masse der gegen salpetrige Säure activen Substanz und damit die Reaktionsgeschwindigkeit.

Experimentelles.

Für die Lösung der Aufgabe, die Diazotirungsgeschwindigkeit der Anilinbasen womöglich quantitativ zu bestimmen und dabei gleichzeitig den Einfluss der Verdünnung, der Säuremenge und der Tem-

peratur auf den Diazotierungsprocess möglichst genau festzustellen, lag, wie bereits erwähnt, die Hauptschwierigkeit darin, eine geeignete Methode zu finden, den jeweiligen Zustand des sehr rasch im Sinne der Pfeilrichtung $R \cdot NH_2 \cdot Cl + NO_2 H \rightarrow R \cdot N_2 \cdot Cl + 2 H_2 O$ sich verändernden Systems festzustellen. Hierfür kamen a priori folgende Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Bestimmung des unveränderten Anilins.
2. Die Bestimmung der unväänderten salpetrigen Säure.
3. Die Bestimmung des gebildeten Diazoniumsalzes.
4. Directe Titration auf den neutralen Punkt, da der ursprüngliche Zustand eine saure, der Endzustand eine neutrale Lösung darstellt.

Dieser letzte Weg wurde als anscheinend der einfachste zuerst besprochen; doch waren genaue Resultate wegen Mangels eines geeigneten Indicators nicht zu erhalten; denn Lakmus und Phenolphthalein, mit denen man bekanntlich salzsaures Anilin genau wie freie Salzsäure titriren kann, werden durch die anwesende, freie, salpetrige Säure fast momentan zerstört; Methylorange, umgekehrt, ist zwar gegen salpetrige Säure beständig, gestattet aber nicht die genaue Bestimmung der Gesamtsäure.

Zudem würde diese Methode nur für diejenigen Anilinbasen, die sich auch bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure glatt diazotieren, also nur innerhalb beschränkter Grenzen, anwendbar sein.

Aus dem letzteren Grunde wurde auch von dem an sich vielleicht exactesten Wege abgesehen, die Diazotierungsgeschwindigkeit durch Leitfähigkeit, bezw. durch deren Abnahme in Folge Verschwindens von Wasserstoffionen, zu verfolgen.

Die Bestimmung des noch unveränderten Anilins könnte vielleicht durch Fällung als Tribromanilin erfolgen, wobei der Ueberschuss an Brom zurückzutitriren wäre. Da hierbei jedoch das entstandene Diazoniumsalz wahrscheinlich ebenfalls reagiren, d. i. in ein Perbromid übergeführt werden könnte, mindestens aber bei der Titration störend wirken würde, wurde von derartigen Versuchen abgesehen. Die directe Bestimmung des gebildeten Diazoniumsalzes erschien noch weniger aussichtsvoll; es blieb daher allein übrig: die directe Bestimmung der noch unveränderten salpetrigen Säure.

Die gebräuchlichen Methoden, welche auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure, oder Reduction zu Ammoniak beruhen, waren wegen der Zersetzlichkeit der Diazoniumsalze von vornherein zu verwerfen. In Betracht kamen also nur colorimetrische Methoden, von welchen natürlich noch diejenigen ausschieden, bei welchen die salpetrige Säure auf zugesetztes primäres Amin diazotirend

wirkt, und die Diazoverbindung durch ein Phenol in einen Azofarbstoff verwandelt wird. Zur Verwendung blieben somit nur zwei Methoden:

1. Die von Kopp zuerst angegebene, welche auf der Blaufärbung einer Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure durch salpetrige Säure beruht, und welche von L. Spiegel (Zeitschr. f. Hyg. 1887, 189) genau ausgearbeitet worden ist. Leider ist ihre Brauchbarkeit in diesem Falle deshalb sehr beschränkt, weil beim Eintragen der wässrigen Diazotirungsflüssigkeit in die concentrirte Schwefelsäure die Diazotirung durch die starke Erwärmung momentan sehr beschleunigt wird. Man kann diesen Fehler zwar durch Kühlung der Schwefelsäure und Vergrößerung der angewandten Menge Diphenylamin im Verhältniss zu der salpetrigen Säure verringern, aber leider nicht so weit, dass brauchbare Resultate erzielt werden. Nur der Endpunkt der Reaction — also das völlige Verschwinden der salpetrigen Säure — konnte so annähernd bestimmt werden.

2. Die Trommsdorff'sche Methode, welche auf der Blaufärbung von Jodzinkstärke durch salpetrige Säure beruht. Ihr haftet der Uebelstand der Diphenylamin-Methode nicht an, da sie in wässriger Lösung ausgeführt wird; sie gestattet ferner, was geradezu nothwendig ist, die salpetrige Säure auch in sehr verdünnten Lösungen genügend scharf zu bestimmen, da nur bei stärkster Verdünnung die Diazotirungsgeschwindigkeit, als relativ gering, nicht mehr wesentliche Zeitfehler bedingt. Die Empfindlichkeit der Methode ist so gross, dass eine $\frac{1}{100000}$ -Normallösung von salpetriger Säure noch eine deutliche Blaufärbung hervorruft, die zwar nicht momentan eintritt, aber nach einigen Minuten so intensiv wird, dass sie zum Vergleiche geeignet ist. Es erwies sich nun als praktisch, die Normalfärbung und Farbentwicklung stets in dieser Concentration 1 : 100 000 hervorzurufen. Die passendste Verdünnung für die Diazotierungsflüssigkeit ergab sich aus folgenden Vorversuchen. Wie später gezeigt wird, ist die Diazotirung selbst bei 0° in $\frac{1}{100}$ -Normallösung in $\frac{1}{2}$ Stunde schon annähernd vollständig, verläuft also viel zu schnell, als dass in dieser Verdünnung der Reactionsverlauf messend zu verfolgen wäre. Dagegen ergaben die Versuche in $\frac{1}{1000}$ -Normal-Lösung die gewünschte Verzögerung der Reactionsgeschwindigkeit, sodass stets in dieser Verdünnung ($\frac{1}{100}$ -norm.) diazotirt wurde. In $\frac{1}{100000}$ -normaler Lösung verläuft die Diazotirung dagegen, namentlich in ihren späteren Stadien, bereits äusserst langsam. Da nun andererseits die salpetrige Säure nach Trommsdorff noch in dieser Verdünnung genügend scharf bestimmt werden kann, so wurde die Bestimmung der letzteren in den von $\frac{1}{1000}$ auf $\frac{1}{100000}$ -normal verdünnten Lösungen vorgenommen, und damit merkliche Zeitfehler durch das weitere Fortschreiten des

Diazotirungsprocesses so gut wie ausgeschlossen, zumal die salpetrige Säure bei dem stets vorhandenen, relativ grossen Ueberschuss von Jodzinkstärke nahezu vollständig mit dieser, und kaum mehr mit der noch unveränderten Anilinbase reagirte.

Hiernach ergab sich folgende Versuchsanordnung:

Die flüssigen Anilinbasen wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre ätherische Lösung als Chlorhydrate gefällt, letztere nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz in der entsprechenden Menge titrirter Salzsäure zu einer $\frac{1}{10}$ -normalen Lösung von gleichen Molekülen Aminchlorhydrat plus Salzsäure gelöst; feste Aniline, wie *p*-Nitranilin wurden direct in der berechneten Menge (also mindestens 2 Mol.-Gew.) Salzsäure gelöst. Andererseits wurde carbonatfreies, neutral reagirendes Natriumnitrit mit Kaliumpermanganat titriert und ebenfalls auf $\frac{1}{10}$ -normale Lösung gebracht¹⁾. Um bei der grossen Verdünnung volumetrische Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde jeder Versuch in einem entsprechend grossen Volumen ausgeführt. Je 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallösung von Aminchlorhydrat plus 1 Molekül Salzsäure einerseits, und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallösung von Natriumnitrit andererseits wurden einzeln auf 500 ccm verdünnt, auf die Versuchstemperatur (also meist auf 0°) gebracht und rasch mit einander vermischt. Die erste colorimetrische Bestimmung wurde in der Regel erst nach Verlauf einer halben Stunde vorgenommen, um die beim Reactionsbeginn besonders grossen Zeitfehler möglich auszuschliessen.

Die Bestimmungen wurden in Standcylindern von 100 ccm Inhalt ausgeführt, die auf gleichmässige Calibrirung untersucht waren, sodass beim Anfüllen bis zur Marke 100 die Flüssigkeitssäulen in allen Cylindern gleich hoch waren. Um nun einen colorimetrischen Vergleich auszuführen, wurden etwa 5 Cylinder mit je 3 ccm der Trommsdorff'schen Jodzinkstärkelösung, 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und Wasser bis zur Marke 100 beschickt; dann wurde möglichst gleichzeitig in einen Cylinder 1 ccm einer $\frac{1}{100}$ -Normal-Natriumnitritlösung, in die anderen wechselnde, aber auf $\frac{1}{10}$ ccm genau gemessene Mengen der Mischung: Aminchlorhydrat plus salpetrige Säure gegeben und die Entwicklung der Blaufärbungen verglichen. Durch Wiederholung der Versuche in engeren Grenzen gelang es leicht, diejenige Menge der Diazotirungsflüssigkeit bis auf $\frac{1}{10}$ ccm genau zu finden, welche in der gleichen Zeit eine gleich intensive Blaufärbung wie die $\frac{1}{1000}$ -Normal-Nitritlösung hervorrief. Wurden beispielsweise von der Diazo-

¹⁾ Derartige Natriumnitritlösung zeigte bei Sommerwärme meist schon nach einigen Tagen Pilzwucherungen. Zur Eindämmung derselben erwies sich der Zusatz von etwas Aether oder einer Spur von Chloroform sehr vorthellhaft.

tirungsflüssigkeit 2 ccm hierzu gebraucht, so waren in ihr noch 50 pCt. an unveränderter salpetriger Säure vorhanden gewesen. Wie bereits angedeutet, tritt die Blaufärbung bei der nothwendiger Weise angewandten hohen Verdünnung nicht momentan ein, sondern erst nach einigen Minuten; nach etwa einer $\frac{1}{4}$ Stunde ist die Intensität zum Vergleichen am besten geeignet; diese nimmt dann noch während einiger Stunden bedeutend zu, und wenn die Entwicklung der Blaufärbung bis zu Ende verfolgt wurde, waren allerdings die Lösungen, welche aus der Diazotirungsflüssigkeit herstammten, an Intensität der Blaufärbung stets hinter der direct aus der Normal-Nitritlösung bereiteten Flüssigkeit zurückgeblieben. Derartige Unterschiede waren jedoch niemals vor Ablauf einer Stunde bemerkbar; somit waren nennenswerthe Zeitfehler durch das Fortschreiten der Diazotirung in der Vergleichsflüssigkeit ausgeschlossen, da bei den wirklichen Bestimmungen die Entwicklung der Blaufärbung nur etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang verfolgt wurde.

Dass die Methode trotz alledem mit vielen Fehlerquellen behaftet bleibt, ist leicht ersichtlich; dies zeigt sich auch in den zum Theil erheblichen Abweichungen bei den unten folgenden Einzelbestimmungen. Der Zustand der Diazotirungsflüssigkeit wurde stets zeitlich so lange verfolgt, bis der Gehalt an salpetriger Säure auf etwa 1 pCt. gesunken war, falls sich nicht vorher schon secundäre Reactionen — vor allem Diazoamidbildung — bemerkbar machten. Fast alle Versuche wurden bei 0° ausgeführt, um so Complicationen durch Zersetzung des Diazoniumsalzes zu vermeiden; nur mit dem *p*-Bromanilin konnten wegen der Beständigkeit des *p*-Bromdiazoniumchlorids Versuche selbst bei $+20^{\circ}$ angestellt werden. Bei 0° wurden folgende Basen untersucht: Anilin, *p*-Toluidin, *m*-Xylidin, *p*-Bromanilin, *p*-Nitranilin, also zwei stärkere und zwei schwächere Basen, als das Anilin. In allen Fällen, in denen die Diazotirung bei 0° durchgeführt wurde, konnten glücklicherweise auch die colorimetrischen Bestimmungen bei einer Lufttemperatur von annähernd 0° im Monat December im Freien ausgeführt werden, sodass auch Temperaturfehler so weit wie möglich vermieden wurden.

Zur Orientirung über die Geschwindigkeit des Diazotirungs-Processes wurden zunächst Versuche in $\frac{1}{100}$ -Normal-Lösungen angestellt. Für diese Verdünnung ist die Trommsdorfsche Methode wegen ihrer zu grossen Empfindlichkeit in den Anfangsstadien, also bei Vorhandensein von noch viel freier salpetriger Säure, nicht gut anwendbar, und die Diphenylamin-Methode erschien als zu unsicher. Es konnten deshalb nur gegen das Ende der Reaction mit beiden Methoden Vergleichsbestimmungen ausgeführt werden, von denen ein Beispiel gegeben sei.

(1 Mol. *p*-Bromanilin + 1 Mol. HCl) + 1 Mol. HNO₂ bei 0°
und $v = 100$.

Umgesetzte Mengen.

Zeit:	Diphenylamin-Methode:	Trommsdorff'sche Methode:
5 Min.	ca. 90 pCt.	ca. 80 pCt.
10 "	" 97 "	" 98 "
15 "	" 99 "	" 98 "

Zu ähnlichen, hier nicht angeführten Resultaten führten Versuche mit Anilin und Toluidin.

Man sieht, dass die Diphenylamin-Methode aus dem oben angeführten Grunde, wegen Temperaturerhöhung durch das Vermischen der wässrigen Diazotirungsflüssigkeit mit der concentrirten Schwefelsäure zu hohe Werthe giebt, dass aber beide Methoden das Ende der Reaction gleichmässig anzeigen.

Die Versuche mit Anilin und *p*-Toluidin ergaben ferner gleichmässig, dass in $\frac{1}{100}$ -Normal-Lösungen bei 0° ohne Ueberschuss an Säure die Diazotirung in einer halben Stunde so gut wie beendet ist.

Nach der bereits citirten Arbeit von Niementowski und Roszkowsky soll sich bei der Diazotirung des Anilins in $\frac{1}{100}$ -Normal-Lösung unter Anwendung der theoretischen Menge Salzsäure und bei 0° Diazoamidobenzol in nicht unerheblicher Menge abscheiden. Diese Angabe konnte jedoch bei wiederholter genauer Ausführung des Versuches nicht bestätigt werden; die Diazotirung des Anilins verlief unter den genannten Bedingungen gerade insofern ganz glatt, als in keinem Falle die geringste Abscheidung von Diazoamidobenzol erfolgte; bei später mitzutheilenden-analogen Versuchen bei der zehnfachen so grossen Verdünnung 1000 hatte sich die Lösung (Anilinchlorhydrat + HNO₂) nach 24 Stunden zwar gelb gefärbt, hatte jedoch auch kein Diazoamidobenzol abgeschieden, während bei den schwächeren Basen *p*-Bromanilin und *p*-Nitranilin trotz der grossen Verdünnung auch dann reichliche Abscheidungen von Diazoamidokörpern erfolgten.

Wie aus obigen Versuchen ersichtlich, ist bei der Verdünnung $v = 100$ schon in einigen Minuten etwa $\frac{9}{10}$ des Amins diazotirt, sodass eine Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit unmöglich wäre; dagegen findet bei der Verdünnung $v = 1000$ die gewünschte Verlangsamung statt. Begonnen wurde mit dem einfachsten System: Arr. NH₃Cl + HNO₂; hierbei mussten aber *p*-Bromanilin und *p*-Nitranilin bald ausgeschaltet werden, weil diese Amine bei fehlendem Säureüberschuss Diazoamidverbindungen abscheiden und sich dementsprechend nicht glatt diazotiren lassen.

In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen die Procente der links nebenstehenden Anilinbase, welche in den darüber angegebenen Zeiten in Diazoniumsalz verwandelt worden sind.

I. System Arr. $\text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + \text{NO}_2\text{H}$ bei 0° , $v = 1000$.

Bei Abwesenheit überschüssiger Salzsäure, also beim Vermischen von $\frac{1}{100}$ -Normal-Aminchlorhydrat plus 1 Molekül Salzsäure mit $\frac{1}{600}$ -Normal-Natriumnitrit ergab sich Folgendes:

Tabelle I.

	$\frac{1}{2}$ Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	16 Stdn.
<i>m</i> -Xylidin	47	58	67	73	74	97
<i>p</i> -Toluidin	55	66	75	79	82	96
Anilin	52	62	69	78	82	88
<i>p</i> -Bromanilin	51	65	69	70	(72)	—
<i>p</i> -Nitranilin	52	68	(72)	—	—	—

Diese Zahlen lassen an Uebereinstimmung zwar sehr zu wünschen übrig, namentlich fallen die Werthe für *m*-Xylidin (vielleicht wegen mangelnder Reinheit des Präparates) heraus — zeigen aber doch, dass die Diazotirungsgeschwindigkeit in den ersten Stadien bei allen untersuchten Basen nicht wesentlich verschieden sein kann, während gegen das Ende — und zwar sicher in Folge von Diazoamidobildung — Abweichungen hervortreten. Bei *m*-Xylidin und *p*-Toluidin ist die Diazotirung nach 16 Stunden fast vollendet; beim Anilin waren zu derselben Zeit noch 12 pCt. salpetriger Säure vorhanden, und das Ende der Reaction überhaupt nicht so deutlich abzusehen; doch muss constatirt werden, dass auch die Anilininlösung hierbei in keinem Falle einen Niederschlag abgesetzt hatte, obgleich der bleibende Ueberschuss unverbrauchter salpetriger Säure darauf hinweist, dass doch wohl eine Spur von in Lösung bleibendem Diazoamidobenzol gebildet sein könnte.

Beim *p*-Bromanilin und *p*-Nitranilin kommt die Reaction, wie ersichtlich, bei weitem nicht zu Ende; die eingeklammerten Zahlen zeigen den Beginn der Trübung an; am Ende hatten sich beträchtliche Mengen von Diazoamidokörpern abgesetzt, welchen natürlich eine bleibende Menge von unveränderter salpetriger Säure entsprach. Es wird demnach aus der Tabelle die aus qualitativ angestellten Versuchen gefolgerte bekannte Ansicht quantitativ bewiesen, dass die Anilinbasen sich bei Abwesenheit überschüssiger Säure um so glatter diazotiren lassen, je stärker basisch sie sind.

II. System $(\text{R} \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} + \text{HCl}) + \text{NO}_2\text{H}$ bei 0° und $v = 1000$.

Tabelle II.

	$\frac{1}{2}$ Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	16 Stdn.
Anilin	65	72	82	86	88	99
<i>p</i> -Toluidin	66	73	82	88	88	99
<i>m</i> -Xylidin	67	73	81	89	91	99
<i>p</i> -Bromanilin	64	75	84	89	92	98

Die Diazotirung bei Anwesenheit von 1 Mol.-Gew. überschüssiger Salzsäure erfolgt, wie aus der Tabelle ersichtlich, weit glatter. Die Zahlen der einzelnen Bestimmungen stimmen, namentlich im Vergleich mit denen der ersten Tabelle, unter einander sehr gut überein. Die Tabelle II ergibt mit Sicherheit, dass die Diazotirung bei den vier verschiedenen Aminen in gleichen Zeiten gleich schnell fortschreitet. Alle Zahlen der einzelnen Verticalreihen weichen nur innerhalb der Versuchsfehler von einander ab.

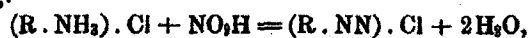
Leider ist es nicht möglich, die ersten Stadien der Reaction zu verfolgen; bei der anfänglich sehr rasch verlaufenden Diazotirung würden den Messungen zu bedeutende, aber unvermeidliche Zeitfehler anhaften. Man sieht, dass selbst bei $v = 1000$ nach einer halben Stunde bereits $\frac{2}{3}$ der activen Stoffe in Reaction getreten sind; das letzte Drittel verschwindet annähernd nach 16 Stunden, der dann bleibende Rest von 1—2 pCt. aber ausserordentlich langsam, sodass das absolute Ende der Reaction kaum bestimmbar ist. Selbst nach 48 Stunden waren noch Spuren salpetriger Säure nachweisbar.

Der Einfluss der überschüssigen Säure auf die Geschwindigkeit des Diazotirungsprocesses ergibt sich aus dem Vergleiche der Tabellen I und II. Man hat danach z. B. beim Anilin:

Umgesetzte Mengen

	nach $\frac{1}{2}$ Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.
1. $C_6H_5NH_2Cl + NO_2H$	52 pCt.	62 pCt.	69 pCt.	78 pCt.	82 pCt.
2. $C_6H_5NH_2Cl; HCl + NO_2H$	65	72	82	86	88

p-Toluidin, *m*-Xylidin und *p*-Bromanilin zeigen ganz ähnliche Unterschiede, ergaben also stets Beschleunigung der Diazotirung durch ein Mol.-Gew. überschüssiger Säure. Dies kann, wie oben bereits bemerkt, nur davon herrühren, dass die Hydrolyse der Aminchlorhydrate und wohl auch die Ionisation der salpetrigen Säure durch den Säureüberschuss zurückgedrängt wird, und dass dadurch die Zahl der nach der Gleichung:



activen Stoffe, die Anilinium-Ionen und die undissociirte salpetrige Säure, vermehrt wird. Ein grösserer Ueberschuss an Säure steigert aber die Geschwindigkeit nicht mehr merklich, entsprechend dem Umstande, dass die Hydrolyse der meisten Aminchlorhydrate schon durch 1 Mol.-Gew. Salzsäure nahezu total zurückgedrängt wird. Dies ergibt sich aus folgender Tabelle:

III. System $BrC_6H_4.NH_2.Cl, nHCl + HNO_2$ bei $v = 1000$ und $+10'$.

Tabelle III.

Säure- Ueberschuss	$\frac{1}{2}$ Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	6 Stdn.
1 Molekül	80	86	93	95	96	99
5 "	80	86	92	95	—	99

Die Zahlen der Tabelle, die wegen der höheren Versuchstemperatur grösser sind, als die entsprechenden Zahlen der vorigen Tabelle, zeigen eine gute Uebereinstimmung von Anfang bis zu Ende: es ist nicht der geringste Einfluss der weiter zugesetzten vier Mol.-Gew. Salzsäure zu erkennen.

Bei noch schwächeren Aminen wirkt aber ein grösserer Ueberschuss von Säure dennoch, und zwar vor allem dahin, die Diazoamidbildung zurückzudrängen, während die Reaktionsgeschwindigkeit auch in diesem Falle nicht merklich mehr gesteigert wird. Diese Verhältnisse führt die nächste Tabelle am Beispiele des sehr schwach basischen *p*-Nitranilins vor:

IV. System $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl} + n\text{HCl} + \text{HNO}_2$ bei $v = 1000$ und $t = 0^\circ$.

Tabelle IV.

Ueberschuss an Salzsäure	1/3 Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	16 Stdn.
0 Moleküle	52	68	(72)	—	—	—
1 „	75	82	(88)	—	—	—
10 „	75	82	88	89	90	98

Die eingeklammerten Zahlen zeigen auch hier den Beginn der Trübung durch Diazoamidbildung an. Man sieht, da die Zahlen der beiden letzten Horizontalreihen trotz Steigerung des Salzsäure-Ueberschusses auf das Zehnfache vollständig übereinstimmen, dass der grosse Ueberschuss an Säure nur die Entstehung der Diazoamidverbindung verhindert und dadurch die Vollendung des Processes ermöglicht; ferner zeigt der Vergleich der ersten und zweiten Horizontalreihe auch hier den reactionsbefördernden Einfluss des ersten Mol.-Gew. Salzsäure.

Der Einfluss der Temperatur auf die Diazotirungsgeschwindigkeit liess sich bei der Zersetzlichkeit der meisten Diazoniumsalzlösungen über 0° nur am *p*-Bromanilin studiren, da das *p*-Bromdiazoniumchlorid in Lösung bis zu 25° ziemlich beständig ist.

V. System $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl} + \text{HCl}) + \text{HNO}_2$; $v = 1000$.

Tabelle V.

Temperatur	1/4 Std.	1/3 Std.	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.	4 Stdn.	6 Stdn.	16 Stdn.
0°	—	64	75	84	89	92	—	98
$+10^\circ$	—	80	86	94	95	96	99	—
$+20^\circ$	90	95	97	98	99	—	—	—

Der bei 0° nach 16 Stunden noch nicht ganz vollendete Process ist bei $+10^\circ$ schon in 6, bei $+20^\circ$ in 3 Stunden fast zu Ende gegangen.

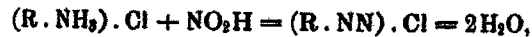
Genauere Vergleiche können natürlich erst nach Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit angestellt werden.

Reactions-Geschwindigkeit des Diazotirungs-Processes.

Versucht man aus den gefundenen Procentzahlen der in Diazoniumsalze verwandelten Anilinsalze eine Constante der Geschwindigkeit dieses Processes zu berechnen, so gelingt dies, wie zu erwarten, nur nach der Gleichung eines Processes 2. Ordnung:

$$c = \frac{x}{a-x} \cdot \frac{1}{t},$$

d. h., der Process muss sich zwischen zwei Stoffen abspielen. Da er nun auch in stark saurer Lösung in gleicher Weise fortschreitet, da er also durch überschüssige Säure nicht beeinflusst wird, so ist hiermit bewiesen, dass er nur zwischen den Ionen des Anilinsalzes ($R.NH_3$) und undissociirter salpetriger Säure (NO_2H) stattfindet, also nur so formulirt werden kann:



wonach sich einfach Phenylammoniumionen in Phenyldiazoniumionen verwandeln.

Die Constanten, die sich aus den Einzelversuchen berechnen, schwanken allerdings laut Tabelle VI nicht unerheblich. Dies ist theils durch die unvermeidlichen Fehlerquellen der Methode, theils aber auch dadurch zu erklären, dass der Process nur in seinen Endstadien verfolgt werden konnte, und dass alsdann kleine Beobachtungsfehler die Constante bekauntlich stark beeinflussen.

Tabelle VI.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit } C = \frac{x}{a-x} \cdot \frac{1}{t}.$$

Zeiten	Anilin		<i>p</i> -Toluidin		<i>m</i> -Xylidin		<i>p</i> -Bromanilin	
	100 x	c	100 x	c	100 x	c	100 x	c
30 Min.	65	0.062	66	0.065	67	0.068	64	0.059
60 "	72	0.043	73	0.045	73	0.045	75	0.050
120 "	82	0.038	82	0.038	81	0.036	83.5	0.042
180 "	86	0.034	87.5	0.039	88.5	0.043	89	0.045
240 "	88	0.030	88	0.031	91	0.042	91.5	0.044

Der erste, nach 30 Minuten erhaltene Werth ist für alle Basen zu hoch — was sich daraus erklärt, dass die colorimetrische Bestimmung selbst nicht unerhebliche Zeit erfordert und dass während derselben der Diazotirungsprocess noch merklich fortschreitet. Dieser Fehler muss in den Anfangsstadien am grössten sein, später kommt er, wie die bessere Uebereinstimmung der folgenden Werthe für c zeigt, kaum mehr in Betracht. Schaltet man zur Berechnung der Durch-

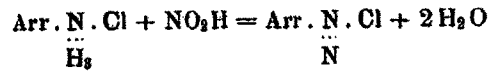
schnittswerthe diese ersten, notorisch zu hohen Zahlen aus, so erhält man folgende Mittelwerthe:

Anilin	Toluidin	<i>m</i> -Xylidin	<i>p</i> -Bromanilin
C 0.036	0.038	0.041	0.045

Die Unterschiede der Constanten der Reactionsgeschwindigkeit der untersuchten Amine sind so gering, dass man — in Anbetracht der Ungenauigkeit der Methode — behaupten kann:

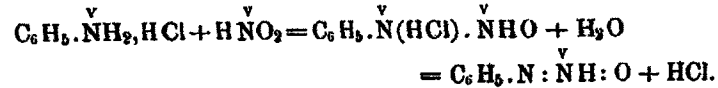
Alle Anilinbasen werden annähernd gleich schnell diazotirt, oder genauer, die Ionen aller Anilinbasen werden annähernd gleich schnell in Diazoniumionen verwandelt.

Die einfachste Form des Diazotirungsprocesses, wie sie schon Blomstrand annahm,



ist nach den obigen Versuchen zugleich die einzig richtige, und verdient damit nach dem Vorgange von Anschütz (Lehrbuch II, 94) allgemein angenommen zu werden.

Hr. R. Walther hat in seinen, im Journ. f. prakt. Chem. enthaltenen Speculationen¹⁾ über Diazokörper unter Anderem auch den Diazotirungsprocess folgendermassen *verklärt*:



Nur weil diese Formulierungen auffallender Weise auch in die neueste Auflage des Beilstein'schen Handbuchs aufgenommen worden sind, sei darauf aufmerksam gemacht, dass in derselben zwei Formeln (HNO_2) und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\vee}{\text{N}}(\text{HCl})\overset{\vee}{\text{N}}\text{HO}$ völlig hypothetisch sind und eine dritte ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\vee}{\text{N}} : \overset{\vee}{\text{N}}\text{H} : \text{O}$) unrichtig ist; denn die Substanz $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\vee}{\text{N}}\text{H}_2 \cdot \text{OH}$ ist eben, wie bewiesen wurde, Diazoniumhydrat, also eine Hydroxylverbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\vee}{\text{N}}_2 \cdot \text{OH}$. Zudem ist deren Existenz unter diesen Bedingungen nicht nur nicht nachgewiesen, sondern direct unmöglich: die ursprüngliche Lösung enthält nur Phenylammoniumchlorid, die umgewandelte Lösung nur Phenylazoniumchlorid bzw. deren Ionen. Alles Uebrige beruht auf willkürlicher, durch keine einzige Beobachtung auch nur angedeuteter, theilweise sogar direct unrichtiger Formulierung.

Bei dieser Gelegenheit sei auch festgestellt, dass in derselben neuen Auflage des Beilstein'schen Handbuchs, welche derartigen Schematismen Platz gegönnt hat, die von jeder Theorie unabhängige Thatsache, dass ausser den isomeren Diazotaten auch noch isomere Diazocyanide und Diazosulfonate entdeckt worden sind, nicht erwähnt ist. Wenn

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 530.

aber sogar die von dem Einen von uns entdeckten Syndiazosulfonate, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{SO}_2\text{Me}$, im Texte (S. 1519) ohne Weiteres als Strukturisomere der Isodiazosulfonate, d. i. als Salze der »Diazobenzol-schwefligen Säure«, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H}$, aufgeführt werden, so wird diese directe Beseitigung einer vom Entdecker begründeten Auffassung in einem registrirenden Handbuche wohl allgemein (selbst wenn man das Beweismaterial für ungenügend hält) für unzulässig erachtet werden.

**259. A. Hantzsch, M. Schumann und A. Engler:
Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine.**

(Eingegangen am 31. Mai.)

Nach den Principien, welche ich in der Abhandlung »Zur Constitutionbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen«¹⁾ entwickelt habe, lässt sich, wie daselbst bereits angedeutet wurde, die Constitution gewisser Verbindungen von der Form $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{OH}$ scharf und eindeutig bestimmen, in welchen die Gruppe N_2OH bisher meist als tautomer angesehen wurde, weil sie theils als Diazohydrat $\text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$ (sterisch als Antidiazohydrat), theils als primäres Nitrosamin $\text{NH} \cdot \text{NO}$ reagirt. Wie aber im Folgenden gezeigt werden wird, sind zwar alle Salze $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{OMe}$ von gleichartigem Verhalten gemäss ihrer Auffassung als Antidiazotate $\text{R} \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OMe}$; allein die freien Wasserstoffverbindungen lassen sich in zwei physicochemisch und auch rein chemisch so scharf gesonderte Abtheilungen gliedern, dass man diese Verschiedenheit nur durch die Annahme erklären kann, es seien die Körper der ersten Abtheilung wirkliche Diazohydrate $\text{R}_1 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$ und die der zweiten Abtheilung wirkliche primäre Nitrosamine $\text{R}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, wobei es ein sonderbarer Zufall gewollt hat, dass gerade die bisher meist als Nitrosamine angesehenen Verbindungen thatsächlich Diazohydrate, und die für Diazohydrate angesehenen Verbindungen thatsächlich Nitrosamine sind. Man hat also anzunehmen, dass die Gruppe N_2OH in Verbindungen RN_2OH je nach der Natur des mit ihr verbundenen Atomcomplexes R entweder nur als Diazohydrat oder nur als Nitrosamin beständig ist, dass also im letzteren Falle beim Uebergang des Salzes (Diazotats) in die Wasserstoffverbindung eine intramolekulare Umlagerung stattfindet.

¹⁾ Diess Berichte 32, 575.

Die Verbindungen von der Form RN_2OH sind wenig zahlreich. Aus der Fettreihe sind die durch Thiele entdeckten und als Nitrosokörper bezeichneten Stoffe, namentlich sogen. Nitrosourethan und Nitrosoharnstoff, sowie Nitrosoguanidin hervorzuheben; aus der Benzolreihe die vielbehandelten »Isodiazohydrate«; endlich von heterocyclischen Verbindungen namentlich die von mir entdeckten Diazothiazolhydrate oder Nitroso-Imidothiazoline, das Diazouracil Behrend's, die ganz kürzlich von Bamberger entdeckten Diazohydrate aus Amido-Imidazolen und einige andere, weniger wichtige Stoffe.

Es hat sich nun Folgendes ergeben:

Alle Alkalisalze von der Formel RN_2OMe , in welchen $R = COOC_2H_5$ oder ein Benzolrest ist, verhalten sich insofern gleichartig, als sie neutral reagiren und in wässriger Lösung nicht oder nicht merklich hydrolytisch gespalten sind. Die ihnen zu Grunde liegenden Wasserstoffverbindungen von analoger, nicht veränderter Constitution sollten also ebenfalls durchweg ausgesprochene Säuren sein; sie müssten sauer reagiren, Elektrolyte mit bestimmbarer Affinitätsconstante darstellen und mit trockenem Ammoniak direct Salze bilden. Diese Eigenschaften finden sich nun in der That bei einigen freien Hydraten RN_2OH , vor allem beim sogenannten Nitrosourethan, und da dasselbe auch gegenüber Säurechloriden Hydroxylreactionen zeigt, und in die bisher noch unbekanntes fetten Diazoäther, z. B. $COOC_2H_5 \cdot N:N \cdot OCH_3$, überführbar ist, so sind derartige Wasserstoffverbindungen unzweifelhaft echte Diazohydrate $R_1 \cdot N:N \cdot OH$, also von demselben Typus wie alle Salze $R \cdot N:N \cdot OMe$.

Andere Verbindungen RN_2OH , vor allem die Repräsentanten der Benzolreihe, sind dagegen hinsichtlich der soeben erwähnten Punkte völlig indifferent; sie reagiren nicht sauer auf Indicatoren, sie leiten den Strom nicht, sie geben nicht direct additiv mit trockenem Ammoniak Ammoniumsalze, sie reagiren nicht direct mit Säurechloriden; da sie also keine Hydroxylreactionen zeigen, so können sie nur die den Diazohydraten isomeren primären Nitrosamine $R \cdot NH \cdot NO$ sein. Aus der Combination dieser Thatsachen folgt also, dass zwei Classen der Verbindungen RN_2OH zu unterscheiden sind:

1. Echte Diazohydrate; sterisch Antidiazohydrate, $R_1 \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot\cdot}{N} \cdot OH$.

Elektrolyte von saurer Reaction und bestimmbarer Affinitätsconstante; direct salzbildend mit trockenem Ammoniak und direct reagirend mit Phosphorchloriden und Acetylchlorid, also den Isonitrokörpern vergleichbar. Hierher gehört mit Sicherheit das sogen. Nitrosourethan, das also thatsächlich Diazourthanhydrat ist, sowie die untersalpetrige Säure.

2. Primäre Nitrosamine (Pseudodiazohydrate), $R_2 \cdot \overset{\cdot}{N}H$

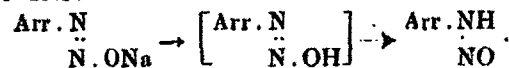
NO

Nichtleiter ohne Indicatorreaction und ohne bestimmbare Affinitätsconstante, also Pseudosäuren; nicht direct (sondern erst nach Umlagerung in die saure Diaziform) salzbildend mit trockenem Ammoniak. Bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagierend mit Phosphorchloriden und Acetylchlorid, also den echten Nitrokörpern vergleichbar. Hierher gehören sicher die meisten der Benzolreihe zugehörigen Verbindungen, also die sogenannten Isodiazohydrate, die freilich danach gerade diesen Namen nicht mehr tragen dürfen, da sie vielmehr Phenylnitrosamine sind; ferner wahrscheinlich auch die entsprechenden heterocyclischen Verbindungen, z. B. der Thiazol- und Harnsäure-Gruppe, die also wahrscheinlich Nitroso-Imidothiazoline, Nitroso-Amidouracil u. s. w. sind.

Dass alle Alkalisalze RN_2OMe Diazotate $R \cdot N : N \cdot OMe$ sind, also nicht nur die von echten Diazohydraten, sondern gerade auch die von primären Nitrosaminen ableitbaren Salze, ergibt sich mit Nothwendigkeit aus folgender Ueberlegung:

Die freien Nitrosamine verdienen nach ihren, oben angeführten Eigenschaften überhaupt nicht den Namen von Säuren, und stehen als solche jedenfalls noch weit hinter den Phenolen zurück¹⁾. So sollten die echten Nitrosaminsalze, z. B. $R \cdot NNa \cdot NO$, überaus stark alkalisch reagiren und noch weit stärker hydrolytisch gespalten sein, als z. B. Phenolnatrium. Da nun aber die wirklich existirenden Salze $R \cdot N_2ONa$ Neutralsalze sind, müssen sie sich schon deshalb von einer anderen, stärkeren, echten Säure, d. i. von den im freien Zustande nicht existirenden Antidiazobenzolhydraten $Arr \cdot N : N \cdot OH$ ableiten, also Antidiazotate $Arr \cdot N : N \cdot ONa$ sein.

Die primären Phenylnitrosamine lagern sich also als Pseudosäuren bei der Salzbildung durch Alkalien in den (Anti-)Diazohydrat-Typus um, und umgekehrt erzeugen die Antidiazometallsalze der Benzolreihe durch Säuren die freien primären Nitrosamine. Der in allen Alkalisalzen vorhandene Diazotypus $-N : N \cdot OMe$ conservirt sich also als Wasserstoffverbindung $N : N \cdot OH$ nur beim »Diazourethane« — in der aromatischen Reihe geht er in die Pseudoform $-NH \cdot NO$ über:



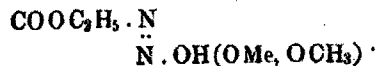
Mit Obigem ist zugleich die Nichtexistenz wirklicher Nitrosaminsalze, also die Unhaltbarkeit der Isodiazotatformel $C_6H_5 \cdot NK \cdot NO$ auf einem neuen Wege bewiesen. Zugleich zeigt die ausschliessliche Existenz von Metallverbindungen $R \cdot N : N \cdot OK(Na)$ gegenüber den in

¹⁾ Eine demnächst zu publicirende Untersuchung »über sehr schwache Säuren« lässt dies mit Sicherheit erkennen.

gewissen Fällen existirenden Wasserstoffverbindungen $R.NH.NO$, dass sich Alkalimetalle stets an das negativste Element, also hier nicht an den Stickstoff, sondern an den Sauerstoff binden, wie ich es von jeher gegenüber den Vertretern der Formel $R.NK.NO$ hervor-gehoben habe.

Experimentelles.

I. Antidiazourethan (Carbäthoxyldiazohydrat); Salze und Aether.



(Nach Versuchen von Hrn. M. Schümann.)

Die Bezeichnung dieser nunmehr als ein Diazohydrat erwiesenen, von Thiele¹⁾ entdeckten Verbindung als Diazourethan ist zwar unrichtig gebildet, aber doch aus verschiedenen Gründen, namentlich auch zur Bezeichnung ihrer Derivate (Salze und Ester) dem rationellen Namen Carbäthoxyl-Diazohydrat vorzuziehen. Wie bekannt, hat Thiele nicht nur die von ihm durch Reduction von sogen. Nitrourethan erhaltene freie Substanz $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ als Nitroso-urethan $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, allerdings unter Reserve, angesehen, sondern auch auffallender Weise den zugehörigen Salzen Nitrosaminformeln, z. B. $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$, ertheilt, ohne meine, an den Isodiazotaten entwickelten und bestätigten Gründe gegen die Existenz eines Complexes $\text{NK} \cdot \text{NO}$ zu berücksichtigen. Diese »Nitrosamin-salze« werden hoffentlich nunmehr definitiv aus der Literatur verschwinden. Wollte man aber die Nitrosoaminformel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ für die freie Wasserstoffverbindung durch die Annahme eines acidificirenden Einflusses der Gruppen COOC_2H_5 und NO auf die von ihnen eingerahmte Imidgruppe NH retten wollen, so sei daran erinnert, dass derartige »Fernwirkungen« bei genauer Untersuchung (z. B. der Nitrokörper) bisher stets auf intramolekulare Umlagerungen in eine mehr oder minder labile Form zurückgeführt werden können; ferner dass das dem angeblichen »Nitrosourethan« nächstverwandte, wirkliche Nitrophenylnitrosamin $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$, trotz der Umgebung des Imids durch zwei ebenfalls recht negative Gruppen, thatsächlich keine echte Säure, sondern eine »Pseudosäure« ist. Endlich ist die Nitrosoformel dadurch direct zu widerlegen, dass das sogenannte Nitrosourethan auch chemisch, im Gegensatz zum Nitrophenylnitrosamin, in jeder Weise direct als Hydroxylverbindung reagirt²⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 278 und 304.

²⁾ Die l. c. S. 280 geäußerte Ansicht Thiele's, dass die endgültige Formulierung des Nitrosourethans von der endgültigen Formulierung der aromatischen Isodiazoverbindungen abhängen wird, hat sich also nicht bestätigt.

Das im freien Zustande im Vergleich mit den Phenylnitrosaminen relativ beständige Diazourethan entwickelt auch in indifferenten Lösungsmitteln, wie Aether und Benzol, mit Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid augenblicklich lebhaft Salzsäuregas, selbst wenn man die Reaction durch eine Kältemischung zu mässigen sucht. Ohnedem ist die Einwirkung sogar so heftig, dass die Flüssigkeiten in's Sieden gerathen und theilweise aus dem Reagensrohr herausgeschleudert werden. Ebenso wird, selbst in Benzollösung, durch trocknes Ammoniak augenblicklich das bereits von Thiele dargestellte Ammoniumsalz gefällt, dem natürlich die Formel $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{ONH}_4$ zukommt.

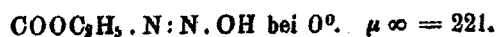
Für die Beurtheilung der Acidität des Diazourethans ist die Leitfähigkeit des Diazourethanpotassiums wichtig; Diazourethanpotassium wird nach Thiele (l. c. S. 306) aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Chlorkalium, jedoch nicht völlig frei von Chlorsilber erhalten. Ganz rein erhielten wir es durch sehr vorsichtiges Ausziehen und Umkrystallisiren mit Alkohol. Es reagirte völlig neutral. Die Leitfähigkeit wurde wegen seiner Zersetzlichkeit in wässriger Lösung bei 0° bestimmt.



ν	32	64	128	256	512	1024
μ	42.4	43.4	44.2	45.1	45.4	45.6

Wie man sieht, ist das Salz nicht hydrolytisch; die Zunahme ist bei grosser Verdünnung so gering, dass man den nach oben abgerundeten Werth bei ν 1024 als Grenzwert ansehen kann. Aus diesem $\mu_\infty = 46$ erhält man durch Abzug von a' für k bei $0^\circ = 39$ die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazourethan-Ions a' bei 0° zu $46 - 39 = 7$, und hieraus durch Addition von a' für H bei $0^\circ = 214^1)$ μ_∞ für $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH} = 221$.

Die Leitfähigkeit des freien Diazourethans ergab erst bei einem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus leichtflüssigem Petroläther gereinigten Präparate Zahlen, aus denen sich eine Dissoziationsconstante berechnen liess; bei minder reinen Präparaten sanken die k -Werthe mit der Verdünnung trotz des constanten Schmelzpunktes von $51-52^\circ$ nicht unerheblich.



ν	μ	m	k
64	2.2	1.0	0.000158
128	3.1	1.4	0.000155
256	4.4	2.0	0.000159
512	6.4	2.9	0.000169

} $k = 0.00016$.

¹⁾ S. Hantzsch und Osswald, diese Berichte 32, 646.

Die k -Werthe stimmen in Anbetracht der Zersetzlichkeit der Substanz befriedigend überein. Diazourethan ist also eine wohlausgesprochene, wenn auch nicht, wie Thiele angiebt, starke Säure. Sie ist bei 0° etwa 10-mal schwächer als Essigsäure. Berücksichtigt man aber, dass die Dissociationsconstanten bei sogenannten primären Nitraminen mit der Temperatur steigen, so dürfte der Unterschied zwischen beiden Säuren bei 25° eher geringer sein.

Endlich mag hinzugefügt werden, dass sich Diazourethanhydrat bei 0° , wenn man rasch arbeitet, genau auf den neutralen Punkt mit der berechneten Menge Alkali titrieren lässt.

Ueber die Alkylierung seines »Nitrosourethans« macht Thiele keine Angaben; doch vollzieht sie sich äusserst leicht und unter gewissen Cautelen auch sehr glatt; sie zeigt ferner durch die Bildung von echten Sauerstoffäthern, d. i. der bisher unbekanntten fetten Diazoäther, dass das sogenannte Nitrosourethan auch hierbei nicht als Nitroso-, sondern als Diazo-Körper reagirt.

Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Jodid reagiren, mit Diazourethansilber direct zusammengebracht, geradezu explosionsartig; glatt vollzieht sich die Umsetzung in ätherischer Verdünnung. Genauer untersucht wurde nur der

Diazourethan-Methyläther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OCH}_3$.

Diazourethansilber wird mit absolutem Aether überschichtet und mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur so lange zusammengeschüttelt, bis eine getrocknete Probe des Silbersalzniederschlags beim Erhitzen nicht mehr explodirt — was meist ungefähr nach einer Stunde der Fall ist. Alsdann verdampft man bei möglichst tiefer Temperatur im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur annähernden Gewichtsconstanz. Da die Substanz etwas flüchtig ist, wurde sie bei der Analyse im Schiffchen rasch abgewogen und mit Sand überschichtet. Weil sie sehr leicht Stickstoff verliert, fielen die Stickstoffzahlen etwa zu niedrig aus.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 36.4, H 6.1, N 21.2.

Gef. » 36.1, » 6.1, » 20.8, 20.3.

Diazourethanmethyläther ist ein gelbes Oel von scharfem Geruch, mit organischen Flüssigkeiten, nicht aber mit Wasser, mischbar. Seine Diazonatur zeigt sich, namentlich im Unterschied zu dem isomeren Stickstoffäther, d. i. dem viel stabileren Nitrosomethylurethan, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$, durch seine Unbeständigkeit gegen Wasser: er wird von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Stickstoffentwicklung zersetzt, während Nitrosomethylurethan unzer setzt mit Wasserdämpfen destillirt. Säuren und Alkalien beschleunigen die Zersetzung ausserordentlich.

Versuche zur Siedepunktsbestimmung ergaben zweimal dieselben Resultate; der Diazöther destillierte fast unzersetzt bei 84° unter 25 mm Druck; eine dritte Probe zersetzte sich jedoch ohne nachweisbare Ursache in dem Augenblicke des Siedebeginns unter heftiger Explosion und totaler Zerstörung der Glasgefässe. Die Reduction des Diazourethanmethyläthers erfolgt durch Zinkstaub in verdünnt essigsaurer Lösung fast augenblicklich unter Entfärbung; die alkalisch gemachte und mit überhitztem Wasserdampf übertriebene Flüssigkeit reducirte sehr stark und ergab beim Neutralisiren mit Schwefelsäure Hydrazinsulfat vom Schmp. 256°. Hiermit erweist sich der Aether als echter Sauerstoff-Diazöther.

Versuche zur Alkylierung des Diazourethankaliums misslangen; Jodmethyl wirkte zwar auch fast momentan, aber nur unter gleichzeitiger Zersetzung.

Diazourethanmethyläther, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OCH}_3$, ist nicht nur isomer mit dem zum Vergleich dargestellten Nitrosomethylurethan, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}$, sondern wäre auch isomer mit dem Nitrosoimidkohlenstoffäther, $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C} \\ \text{H}_3\text{O} \end{matrix} > \text{C}:\text{N} \cdot \text{NO}$; doch konnten wir einen solchen Körper ebenso wenig als Sandmeyer¹⁾ durch Behandlung von Imidokohlensäureäther mit Stickstofftrioxyd erhalten; es entstand stets direct Kohlensäureester unter Entwicklung von Stickstoff.

Aus alledem ergibt sich, dass sich das sogenannte Nitroso-urethan physikalisch und chemisch nur als Diazohydrat und nicht als Nitrosokörper verhält, womit sich die von Thiele — übrigens nur bedingt — für die Nitrosoformel angeführten Gründe (l. c. S. 281) auch bezüglich der freien Wasserstoffverbindung wohl erledigen. Auch die l. c. erwähnten vergeblichen Versuche, »das Nitroso-urethan in die Diazoform umzulagern«, erklären sich nunmehr einfach dadurch, dass die Verbindung eben bereits eine Diazoverbindung ist. Und wenn dieselbe schliesslich nicht kuppelt, so beweist dieser Umstand nur, dass derartige fette Diazokörper keine Farbstoffe bilden können²⁾.

Die Formel des sogen. nitrosocarhaminsäuren Kaliums, $\text{COOK} \cdot \text{NK} \cdot \text{NO}$, ist nach dem Vorhergehenden ebenfalls umzuwandeln in die des diazokohlensäuren Kaliums, $\text{COOK} \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OK}$.

Dagegen entspricht das Verhalten des auch von Thiele entdeckten Nitrosoguanidins viel mehr dem einer echten Nitrosoverbindung. Es unterscheidet sich vom Diazourethan schon durch seine neutrale

¹⁾ Diese Berichte 19, 862.

²⁾ Daraus ergibt sich auch, dass die Nicht-Kuppelungsfähigkeit des Nitramids nicht, wie dies von Thiele (Ann. d. Chem. 296, 104) geschehen ist, als Grund gegen meine Diazoformel des sogenannten Nitramids, $\text{HO} \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$, angeführt werden darf.

Reaction und vor allem durch seine Zersetzung vermittels Säuren: ersteres giebt überwiegend Stickstoff und nur eine verschwindende Menge von salpetriger Säure, letzteres spaltet hauptsächlich salpetrige Säure ab. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass sich Nitroso-guanidinsilber nicht verestern liess; es blieb gegen Jodmethyl ganz unverändert. Auch reagirte es nicht mit Phosphorchloriden und mit Acetylchlorid. Ein Grund zur Abänderung der Thiele'schen Nitroso-guanidinformel ist also hier nicht vorhanden.

Von meinen sogen. »Diazothiazolhydraten« wurden in der genannten Richtung untersucht das sehr zersetzliche einfachste »Diazothiazolhydrat«¹⁾ und der etwas beständigere »Diazothiazolcarbonsäureester«²⁾. Beide erscheinen durch ihre Indifferenz gegen Acetylchlorid und Phosphorchloride gleich den entsprechenden Benzolderivaten als Nitrosamine; freilich war der Beweis durch Leitfähigkeitsbestimmung theils wegen ihrer minimalen Löslichkeit, theils wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht zu erbringen. Auch bleibt trotz der geringen Wahrscheinlichkeit der Diazohydratformel (1) aladann noch die Wahl zwischen den beiden Nitrosaminformeln (2) und (3):



Diazothiazolhydrat. Nitroso-Amidothiazol. Nitroso-Imidothiazolin.

Auch das sogen. Diazouracil³⁾ dürfte wegen seines ganz analogen Verhaltens ein Nitrosokörper und nicht eine Hydroxylverbindung sein. Für die — meist sehr zersetzlichen — Alkalisalze dieser Körper wird dagegen, in Anbetracht der bei den entsprechenden Benzolderivaten klar hervortretenden Verhältnisse, der Diazotypus beizubehalten sein.

II. Aromatische Antidiazotate und primäre Nitrosamine. (Nach Versuchen des Hrn. A. Engler.)

Dass die Salze $\text{R} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{Me}$ auch in der Benzolreihe Diazotate (sterisch Antidiazotate) $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{Me}$ sind, die von deutlich ausgesprochenen, echten Säuren deriviren, geht aus ihrer neutralen Reaction, schärfer noch aus ihrer Leitfähigkeit hervor, die keine erhebliche Hydrolyse erkennen lässt.

Die Leitfähigkeit von *p*-Nitro-Antidiazobenzolnatrium, das leicht völlig neutral zu erhalten ist, ergab bei drei verschiedenen Proben bei 25° bzw. 0°:

¹⁾ Schatzmann, Ann. d. Chem. 261, 9 und E. Naf, Ann. d. Chem. 265, 110.

²⁾ Wohmann, Ann. d. Chem. 259, 258.

³⁾ Behrend, Ann. d. Chem. 258, 347.

ν	25°			0°
	μ_1	μ_2	μ_3	μ
32	66.2	65.8	—	35.3
64	69.7	69.0	68.6	36.8
128	72.8	71.5	71.1	37.7
256	73.9	73.1	73.4	38.7
512	75.1	75.2	75.2	39.1
1024	77.1	—	77.3	40.1

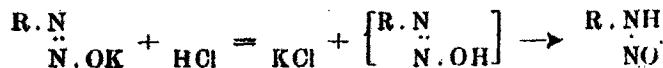
Die Zahlen stimmen in Anbetracht der Empfindlichkeit der Methode befriedigend überein. Die Differenz $\Delta_{1024-32}$ beträgt bei 25° = 10.9, bei 0° = 4.8 Einheiten, ist also die eines nicht merklich hydrolytisch gespaltenen Natriumsalzes. Da jedoch bei steigender Verdünnung die Leitfähigkeit immerhin etwas mehr zunimmt, als die von Chlornatrium oder Natriumacetat, kann man vielleicht hierin doch ein Anzeichen von beginnender Hydrolyse erblicken.

p-Brom-Antidiazobenzokalium, von welchem in der Literatur keine Analysenangaben vorliegen, liess sich weder durch Ausfällen aus wässriger Lösung mit Kali, noch durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether neutral gegen empfindliches Lakmus erhalten; dass es sich aber hierbei nur um minimale Verunreinigungen durch Kali oder Kaliumcarbonat handelte, zeigen die folgenden Messungen bei 0°, zu Folge welcher das Salz ebenfalls nicht merklich hydrolytisch ist.

ν	128	256	512	1024
μ	52.6	44.1	56.0	57.3

Die den beiden Neutralsalzen zu Grunde liegenden Antidiazohydrate, $R.N:N.OH$, von unveränderter Constitution sollten also Elektrolyte, d. i. gut charakterisirte Säuren sein. Thatsächlich sind aber die freien Verbindungen $R.N_2OH$ nach den folgenden Versuchen indifferenten Nichtleiter, also Pseudosäuren, und zwar die durch Verschiebung des Wasserstoffs aus den Antidiazohydraten gebildeten primären Nitrosamine, $R.NH.NO$. Die einfachste hierher gehörige Verbindung $C_6H_5.NH.NO$ entzieht sich zwar wegen ihrer Veränderlichkeit jeder genaueren Untersuchung; dafür gelingt der Nachweis der elektrischen Indifferenz namentlich beim Parabromphenylnitrosamin ausserordentlich scharf. Die zu den Leitfähigkeitsversuchen dienenden Lösungen von bekanntem Gehalte konnten allerdings auch hier nicht in üblicher Weise erhalten werden, da sich die aus den Salzen in fester Form abgeschiedenen freien »Isodiazohydrate« in Wasser nur langsam lösen, und sich während des längere Zeit erforderlichen Schüttelns selbst bei 0° partiell unter Bildung von salpetriger Säure zersetzen. Der Versuch gelingt aber sehr gut, wenn man eine wässrige Lösung von *p*-Brom-Antidiazobenzokalium mit der berechneten Menge Salzsäure bei 0°

in solcher Verdünnung vermischt, dass Alles gelöst bleibt, und sofort misst. Alsdann ergibt das aus $(R \cdot \ddot{N} : N \cdot OK + HCl)$ erhaltene System $(R \cdot N : N \cdot OH + KCl)$ nur den Leitfähigkeitswerth des Chlorkaliums; das primär in Freiheit gesetzte saure Antidiazohydrat existirt also nicht, sondern hat sich spontan in indifferentes Nitrosamin isomerisirt:



Da unser *p*-Brom-Antidiazotat etwas Kaliumcarbonat enthält, so wurde dessen Menge bestimmt und bei den folgenden Versuchen berücksichtigt, bzw. vom Diazotat in Abzug gebracht. Alsdann ergab sich bei zwei unabhängig angestellten Versuchen bei 0°:

1. $\frac{1}{64}$ -norm. $BrC_6H_4N_2OK + \frac{1}{64}$ -norm. HCl : $\mu = 73.4$.
Ber. für $\frac{1}{128}$ -norm. KCl : $\mu = 73.9$.
2. $\frac{1}{128}$ -norm. $BrC_6H_4N_2OK + \frac{1}{128}$ -norm. HCl : $\mu = 75.0$.
Ber. für $\frac{1}{256}$ -norm. KCl : $\mu = 75.8$.

Diese sofort gemessenen Flüssigkeiten reagirten auch völlig neutral und waren frei von salpetriger Säure, enthielten also ausser Chlorkalium nur das indifferente *p*-Brom-Phenylnitrosamin. Nach kurzer Zeit zersetzten sie sich natürlich unter Dunkelfärbung und bläuten alsdann auch Jodkalium-Stärke.

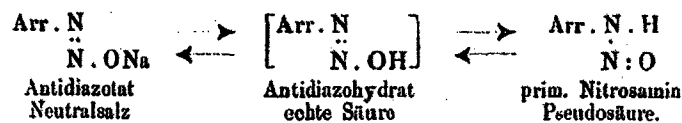
Die analogen Versuche in der Nitroreihe ergaben trotz der grösseren Leichtigkeit, das *p*-Nitroantidiazotat völlig neutral zu erhalten, deshalb bei der Leitfähigkeitsbestimmung des aus dem Salze in Freiheit gesetzten *p*-Nitro-Nitrosamins ein weniger scharfes Resultat, weil sich *p*-Nitrophenylnitrosamin noch viel rascher, als *p*-Bromphenylnitrosamin selbst bei 0° unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt. Dies zeigte sich sehr deutlich daran, dass derartige Lösungen schon während des Messens eine auf der Messbrücke leicht zu verfolgende Zunahme der Leitfähigkeit, dem entsprechend aber auch eine zunehmende Bläuung von Jodkaliumstärkelösung aufwiesen. Deshalb wurden auch bei verschiedenen, hier nicht wiedergegebenen, quantitativen Versuchen im System $(\frac{1}{64}$ -norm. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2ONa + \frac{1}{64}$ -norm. $HCl = \frac{1}{128}$ -norm. $NaCl + \frac{1}{128}$ -norm. $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2OH)$ stets statt des Kochsalzwerthes $\mu_{128} = 60.1$ Zahlen erhalten, die anfangs bereits um reichlich eine Einheit grösser waren und rasch anwuchsen.

Bei einigen anderen Leitfähigkeitsversuchen wurde auch der Einfluss der Verdünnung sowohl beim *p*-Brom- als auch beim *p*-Nitro-Phenylnitrosamin festgestellt. Hierbei erwies sich das geringe Plus der Leitfähigkeit als constant, d. i. als unabhängig von der Verdünnung, wonach dasselbe ebenfalls nur auf Verunreinigungen durch einen Elektrolyten, nicht aber auf die Substanz $(Br, NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot N_2OH$ als solche zurückzuführen ist. Denn wenn die letztgenannten Stoffe

gleich dem Diazourethanhydrat Elektrolyte, d. i. Säuren wären, hätte die (an sich schon sehr minimale) Leitfähigkeit wenigstens mit wachsender Verdünnung ebenfalls stark wachsen müssen.

Die Lösungen der beiden Nitrosamine reagierten auch, frisch bereitet, selbst gegen empfindliches Lakmus neutral. Nur wenn man die festen Nitrosamine auf Lakmus legt und befeuchtet, lässt sich eine anfangs schwache, rasch zunehmende Röthung erkennen, die jedenfalls gleich der Leitfähigkeitszunahme auf die schon von Bamberger und v. Pechmann nachgewiesene Abspaltung von salpetriger Säure zurückzuführen ist.

Da die Verbindungen $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ und $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ Pseudosäuren sind, lassen sich an denselben auch »abnorme Neutralisationsphänomene«¹⁾ beobachten: die neutrale Lösung von $(\text{Br}, \text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ giebt mit der berechneten Menge Natron ein Neutralsalz, was sich durch Titration auf's Einfachste nachweisen lässt; die stärksten Basen werden also (scheinbar) durch eine nicht saure Substanz neutralisirt. Oder umgekehrt: das neutral reagirende Antidiazotat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ONa}$, bleibt durch Zusatz von Salzsäure so lange neutral, bis die einem Molekül Salz entsprechende Menge Säure hinzugefügt ist. Auch die stärkste Säure wird also (scheinbar) nicht durch eine alkalisch reagirende Substanz, sondern durch ein Neutralsalz neutralisirt. Diese eigenthümlichen Erscheinungen können, wie ich wiederholt hervorgehoben habe, nur durch die Annahme einer intramolekularen Atomverschiebung zwischen dem undissociirten Stoff (der Pseudosäure) und den Ionen, also durch die Umlagerung von Nitrosamin in Antidiazotat durch Alkalien, und umgekehrt von Antidiazotat in Nitrosamin durch Säuren erklärt werden, wobei die echte Säure, das freie Antidiazohydrat, das nicht existenzfähige Verbindungsmitglied darstellt:



In diesen Erscheinungen liegt meines Erachtens der unzweifelhafte Beweis dafür, dass die Metallsalze $\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OMe}$ und die freien Verbindungen $\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ constitutiv verschieden sein müssen. »Langsame« Neutralisationsphänomene, d. i. ein langsames Neutralwerden des Systems ($\text{R} \cdot \text{N}_2\text{ONa} + \text{HCl}$) und ein zeitlich verfolgbares Zurückgehen seiner Leitfähigkeit auf den Kochsalzwerth hat sich jedoch hier nicht, wie z. B. beim System $(\text{CH}_3 \cdot \text{OHNO} \cdot \text{ONa} + \text{HCl})$, also beim Uebergang von Isonitroäthan in echtes Nitroäthan beobachten

¹⁾ Vergl. diese Berichte 82, 579.

lassen. Dies bedeutet: das aus den Antidiazotaten primär in Freiheit gesetzte Antidiazohydrat wandelt sich nicht, wie z. B. Iodnitroäthan, in echtes Nitroäthan, mit einer messbaren Geschwindigkeit, sondern mit einer nicht messbaren, also ausserordentlich grossen Geschwindigkeit, in die Pseudosäure, das primäre Nitrosamin, um.

Die rein chemischen Reactionen von *p*-Brom- und *p*-Nitrophenylnitrosamin werden namentlich gegenüber dem Diazourethanhydrat durch eine viel grössere Indifferenz dieser Pseudosäuren bestimmt. Die beiden Nitrosamine reagiren selbst bei Zimmertemperatur mit Phosphorhaloïden weder in Lösung noch in festem Zustande. Auch Acetylchlorid ruft selbst in concentrirter, benzolischer oder ätherischer Lösung keine sichtbare Reaction hervor, während es die festen Stoffe, allerdings unter Salzsäureentwicklung, löst, vielleicht indem im Moleküle $R.NH.NO$ zunächst das Imidwasserstoffatom substituirt wird. Wichtig ist für die Auffassung der beiden Stoffe als Pseudosäuren, dass sie gegen trocknes Ammoniak im festen Zustand und in Benzollösung indifferent sind, also gleich den echten Nitrokörpern nicht direct additiv Ammoniumsalze bilden können. Die Umlagerung der Pseudosäuren in die Ammoniumsalze der echten Säuren kann also durch Ammoniak allein, bei Ausschluss dissociirend wirkender Medien, nicht bewirkt werden. Diese Reactionslosigkeit ist nicht etwa durch die Nichtexistenz der betr. Ammoniumsalze bedingt, da dieselben, namentlich das *p*-Nitroderivat, auf indirecte Weise leicht zu erhalten und ganz beständige, gut krystallisirende Salze sind. Sie bilden sich eben nur indirect, also bei Anwesenheit dissociirend und damit umlagernd wirkender Stoffe. Hierbei erweist sich nicht nur Wasser und Alkohol, sondern auch Aether von genügend ionisirender Kraft; denn aus der ätherischen Lösung des Nitrophenylnitrosamins wird das aus Benzollösung nicht erhältliche Ammoniumsalz fast augenblicklich gefällt. Dies stimmt damit überein, dass Aether als Verbindung vom Wassertypus bekanntlich eine erheblich grössere Dielektricitätsconstante besitzt, als Kohlenwasserstoffe.

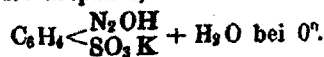
Endlich sei darauf aufmerksam gemacht, dass auch bei den Verbindungen RN_2OH grössere chemische Indifferenz und grössere Beständigkeit durchaus nicht zusammenhängen. Denn die an sich viel indifferenteren, echten, primären, aromatischen Nitrosamine sind gerade umgekehrt in freiem Zustande viel zersetzlicher, als das Diazourethanhydrat, was vielleicht eben damit zusammenhängt, dass dort Nitrosamine, hier Diazohydrate vorliegen.

Zum Schluss werde hervorgehoben, dass *p*-Brom- und *p*-Nitrophenylnitrosamin nicht nur in ätherischer, sondern auch in benzolischer Lösung mit β -Naphthol langsam kuppeln, also bei völligem Ausschluss von Wasser; auch die Kuppelung ist hiernach nicht nur

auf den Diazonium- oder Diazo-Typus beschränkt, sondern tritt auch bei echten primären Nitrosaminen ein.

Bei dieser Gelegenheit muss auch gegenüber der Behauptung von C. Bülow¹⁾ von der angeblich »bekanntem, über allem Zweifel erhabenen Inaktivität dieser Körper (d. i. Isodiazoverbindungen) gegen Phenole u. s. w.«²⁾ daran erinnert werden, dass von verschiedenen Forschern Kuppelung auch bei Isodiazokörpern, und zwar gerade in der *p*-Nitroreihe, nachgewiesen worden ist. So bildet *p*-Nitroantidiazobenzolkalium ziemlich rasch, *p*-Nitroantidiazobenzoläther sehr rasch mit wässrigem β -Naphthol Farbstoffe, so kuppelt aber auch das Anticyanid derselben Reihe³⁾, und obgleich langsam, sogar das gewöhnliche antidiazosulfonsaure Kalium³⁾. Die Beobachtungen Bülow's stehen also nicht nur nicht »im Gegensatz zur herrschenden Anschauung«, sondern sie bestätigen nur wieder — und deshalb glaube ich dies berichtigen zu müssen — die von mir wiederholt hervor gehobene Thatsache, dass wie in den übrigen Fällen, so auch hinsichtlich der Farbstoffbildung, Syndiazokörper und Antidiazokörper sich nur graduell unterscheiden.

Eigenthümlich abweichend von den übrigen, aromatischen, primären Nitrosaminen verhält sich das von Bamberger entdeckte Salz aus Diazosulfanilsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N_2OH \\ SO_3K \end{smallmatrix} \right.$ + H₂O, sodass dasselbe die Gruppe N₂OH vielleicht nicht als Nitrosamin, sondern als Diazohydrat gemäss der Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} N:N.OH \\ SO_3K \end{smallmatrix} \right.$ enthält. Sicher liess sich diese Frage hier allerdings nicht entscheiden, weil die schon an sich subtilen Erkennungszeichen: Leitfähigkeit, Verhalten bei der Titration, gegen Hydroxylreagentien und gegen trocknes Ammoniak durch die Anwesenheit des Krystallwassers bezw. der Gruppe SO₃K getrübt oder sogar unanwendbar werden. Immerhin sprechen für das Vorhandensein der Diazohydratgruppe folgende Thatsachen: Erstens die auch in verdünnter Lösung vorhandene, deutlich saure Reaction, zweitens die im Gegensatz zu dem äusserst veränderlichen Brom- und Nitro-Phenylnitrosamin auffallende Beständigkeit des Salzes sowohl im festen Zustande als auch in Lösung und namentlich der Umstand, dass es keine salpetrige Säure abspaltet; drittens seine Leitfähigkeit:



"	64	128	256	512	1024
"	51.8	54.0	56.4	57.8	59.9
d	2.2	2.4	1.4	2.1.	

¹⁾ Diese Berichte 31, 3122.

²⁾ Hantzsch und O. W. Schultze, diese Berichte 28, 675.

³⁾ Diese Berichte 27, 2970.

Die Gesamtzunahme $\Delta_{1021-64}$ beträgt bei $0^\circ = 8.1$ Einheiten, ist also fast doppelt so gross, wie die von $\text{KCl} = 4.1$ und von $\text{NaCl} = 4.6$; ebenso ist der Leitfähigkeitszuwachs bei starken Verdünnungen grösser, als bei einem Neutralsalz. Alles dies spricht dafür, dass hier ein saures Salz, also ein Diazohydrat und nicht ein Nitrosamin, vorliegt.

Eigenthümlich ist allerdings das Verhalten bei der Titration; denn beim Versetzen des sauer reagirenden Salzes mit Natron tritt Neutralität schon vor Zusatz von 1 Mol.-Gew. Alkali ein; ähnlich um-

gekehrt; versetzt man das Dinatriumsalz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{ONa} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$ mit Salzsäure, so wird Lakmus nicht sofort oder wenigstens nicht nach den ersten Tropfen, sondern erst nach Zusatz einiger Cubikcentimeter der Säure geröthet. Dieses etwas auffallende Verhalten kann indess wohl

dadurch erklärt werden, dass das Salz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{OH} \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{smallmatrix}$ einem sauren Salze einer Dicarbonsäure vergleichbar ist; und wie ein solches bekanntlich seinen sauren Wasserstoff nur in geringem Maasse abdissoziiren lässt, so könnte dies hier, wo die betr. Diazohydratgruppe schon an sich nur sehr schwach sauer ist, in verstärktem Maasse eintreten und bei einer gewissen Concentration der Natriumionen, also schon bei partieller Neutralisation von N_2OH zu N_2ONa gleich Null werden.

Phosphorchloride und Acetylchlorid reagiren nur langsam; da dieselben indess auch phenolsulfonsaures Salz bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam angreifen, kann in dieser Indifferenz kein Gegen- grund gegen die Annahme der Hydroxylgruppe in dem Diazosalz gesehen werden.

Somit ist das Salz $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{OH} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$ trotz seiner Zugehörigkeit zur Benzolreihe doch wahrscheinlich ein Antidiazohydrat, entspricht also

wohl der Formel $\text{SO}_3\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{OH}$.

Jedenfalls sind danach doch nicht alle aromatischen Verbindungen $\text{Arr} \cdot \text{N}_2\text{OH}$ ohne Weiteres als Nitrosamine anzusehen. Wenn dies auch für die einfachsten, hierher gehörigen Stoffe gilt, so kann doch bei erheblicher Veränderung des aromatischen Restes auch die Umstellung in die Diazohydratform erfolgen.

280. A. Hantzsch: Berichtigungen über Diazokörper.

(Eingegangen am 31. Mai).

Nachdem durch die vorhergehende Arbeit eine der meist umstrittenen Fragen auf dem Gebiete der Diazokörper entschieden worden ist (wonach alle Salze Arr. N_2ONa Iso-Antidiazotate, die zugehörigen freien Wasserstoffverbindungen dagegen wenigstens theilweise Pseudosäuren, d. i. primäre Nitrosamine, Arr. $NH \cdot NO$, sind), halte ich den Zeitpunkt für gekommen, verschiedene, zum Theil nicht unerhebliche Irrthümer zu berichtigen, welche sich in mehrere treffliche und weit verbreitete Lehrbücher, wie die von Bernthsen und Anschütz, zum Theil auch in die neueste Auflage des Handbuches von Beilstein eingeschlichen haben. Zunächst sei zu dem Passus in Bernthsen's organischer Chemie (7. Aufl. S. 378):

»Seit Auffindung der Isodiazverbindungen und in Folge neuerer eingehender Untersuchungen, besonders von Bamberger und von Hantzsch, ist für die Säuresalze der Diazverbindungen die ältere Blomstrand'sche Formel $C_6H_5 \cdot \underset{X}{N} : N$ wieder in den Vordergrund gerückt.«

folgende Bemerkung gestattet: Eine Experimentaluntersuchung Bamberger's über die Säuresalze der Diazverbindungen liegt überhaupt nicht vor. Der einzige, an sich gewiss bemerkenswerthe, experimentelle Beitrag Bamberger's zu dieser Frage besteht in dem Nachweise, dass die Salze $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot X$ neutral reagiren. Allein diese Thatsache gestattet für sich allein gar keinen Schluss auf die Formel dieser Salze; die Neutralität könnte ebenso gut durch völlige Abwesenheit von Ionisation, und diese wieder sogar recht gut durch die alte Azofornel mit dreiwertigem Stickstoff $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$ erklärt werden. Der Nachweis von der quaternären Natur des Diazoniums und damit der Blomstrand'schen Formel ist nur in den zahlreichen unten citirten Arbeiten von mir und meinen Schülern¹⁾ enthalten.

Sodann ist auch die Formel der Isodiazotate, Arr. $N : N \cdot OK$, wiederholt Bamberger zugeschrieben worden (z. B. Bernthsen, Lehrbuch, 6. Aufl., S. 378, Chemikerzeitung 1899, No. 10, S. 23 u. a. O.). Dem gegenüber ist nöthig hervorzuheben, dass diese Formel zuerst von mir aufgestellt und ausführlich begründet worden ist²⁾, während

¹⁾ Hantzsch, Diazoniumverbindungen und normale Diazverbindungen, diese Berichte 28, 1734; Hantzsch, über die Diazoperaloide, diese Berichte 28, 2754; Hantzsch, über das Diazonium, diese Berichte 29, 1067; Hantzsch und Danziger, über Diazoniumcyanid-Doppelsalze, diese Berichte 30, 340; Hantzsch, Diazoniumhydrat, diese Berichte 31, 340; Davidson und Hantzsch, physico-chemische Untersuchungen über Diazoniumsalze und Diazoniumhydrat, diese Berichte 31, 1612.

²⁾ Diese Berichte 27, 1702.

gerade umgekehrt von Bamberger zuerst die Nitrosaminformel Arr. NK. NO aufgestellt und erst nach seiner interessanten Synthese der sogenannten Isodiazobenzolhydrate aus Nitrosobenzolen und Hydroxylamin zu Gunsten meiner Formel aufgegeben worden ist — ein Grund, der überdies durch den Nachweis, dass gerade diese freien Isodiazohydrate thatsächlich primäre Nitrosamine sind, hinfällig geworden ist und der deshalb aus den Lehrbüchern ebenfalls als solcher wieder auszuscheiden hat. Ferner muss ich zu meinem aufrichtigen Bedauern auf zwei thatsächliche Irrthümer Bamberger's deshalb nochmals zurückkommen, weil dieselben sogar als angebliche Beweise dieses Autors gegen die Nitrosaminformel der Isodiazotate bezw. gegen meine Auffassung von der Structuridentität der isomeren Diazotate in die Literatur eingedrungen sind, während auffallender Weise meine experimentellen Nachweise dieser Unrichtigkeiten unbeachtet geblieben sind, trotzdem sie fast unmittelbar darauf publicirt wurden. Dies betrifft das Verhalten der Diazotate gegen Benzoylchlorid und Natriumamalgam.

In der organischen Chemie von Anschütz wird in Bd. II, S. 94, als Grund gegen die Isodiazotatformel $C_6H_5.NK.NO$ nur die einzige (unrichtige) Thatsache angeführt, dass

»bei der Acidylirung mit Säurechloriden oder Anhydriden gerade die normalen Salze nitrosirte Säureanilide liefern, während die Isosalze durch diese Agentien nur schwer angegriffen werden.«

Ebenso wird nach Beilstein, Bd. IV, S. 1510, als Gegenbeweis gegen dieselbe Formel einzig dieselbe Thatsache unter Citation von Bamberger's hierauf bezüglicher Arbeit¹⁾ erwähnt.

Ich habe aber fast unmittelbar hierauf, und zwar ebenfalls in den Berichten²⁾ durch zahlreiche Versuche festgestellt, dass diese Thatsachen unrichtig sind, dass also im Gegentheil unter gleichen Bedingungen sowohl normales Diazotat als auch Isodiazotat durch Benzoylchlorid dieselbe Menge von Nitrosobenzanilid liefern. — Diese von mir bewiesene Thatsache steht trotz der hierauf erschienenen Mittheilungen Bamberger's im Journ. für prakt. Chem. 55, 496 (die auch jetzt nicht berührt werden sollen) nach wie vor fest.

Der einzige, sicher festgestellte Unterschied der beiden Diazotate bei dieser Reaction besteht nur darin, dass der nicht in Nitrosobenzanilid verwandelte, in der alkalischen Mutterlange verbleibende Antheil in beiden Fällen normales Diazotat, nicht Isodiazotat ist, sodass hier neben der Benzoylirung eine Rückbildung von Isodiazotat in normales Diazotat stattfindet. Nur in der Erklärung dieser Rückbildung besteht ein Unterschied zwischen Bamberger's und meiner

¹⁾ Diese Berichte 30, 214.

²⁾ Diese Berichte 30, 621.

Auffassung. Nach Bamberger ist diese Rückbildung eine directe; das Isodiazotat soll sich durch Berührung mit Benzoylchlorid in nicht näher angegebener, also nicht erklärter Weise zu normalem Diazotat isomerisiren; nach meiner Ansicht ist die Rückbildung indirect; d. i. primär erzeugen beide Diazotate als solche mit Benzoylchlorid Nitrosobenzanilid, und ist das in der stark alkalischen Flüssigkeit verbleibende normale Diazotat durch Verseifung des Nitrosobenzanilids secundär entstanden, wie denn thatsächlich Nitrosobenzanilid durch Kali in normales Diazotat übergeführt wird.

Zur Stütze dieser Auffassung führe ich noch folgende, inzwischen von Hrn. Dr. Schmiedel wiederholt durchgeführte, quantitative Versuchsergebnisse an, wonach beide Diazotate bei 0° und in gleicher Concentration mit gleicher Menge Benzoylchlorid behandelt sowohl annähernd die gleiche Menge (50–60 pCt.) gereinigtes Nitrosobenzanilid vom richtigen Schmelzpunkt, als auch fast genau dieselbe Menge rückständiges normales Diazotat lieferten, da die Filtrate vom Nitrosokörper durch β -Naphthol gleich viel (36–37 pCt.) Benzolazonaphthol ergaben. Dies zeigt, dass eben auch das normale Diazotat nicht glatt in Nitrosobenzanilid verwandelt wird, sondern dass etwa gleich viel zurückbleibt, wie in der aus Isodiazotat erhaltenen Lösung.

Welche von beiden Ansichten richtig ist, kann aber ganz dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist die bereits in die Literatur übergegangene Angabe, dass Isodiazotat nur in Spuren, normales Diazotat glatt zu Nitrosobenzanilid benzoylirt werde, nach meinen, auffällender Weise unbeachtet gebliebenen Versuchen unrichtig. Die aus dieser irrigen Angaben gezogenen Schlüsse betreffs der Formel der Diazotate haben also keine Beweiskraft und sind gleich dieser Angabe selbst zu eliminiren.

Fast genau so liegen die Verhältnisse bezüglich des Verhaltens der isomeren Diazotate gegen Natriumamalgam. Im Lehrbuch von Anschütz (Bd. II, S. 96) wird nur vom Isodiazobenzolkalium seine glatte Reducirbarkeit zu Phenylhydrazin als charakteristisch angegeben; beim normalen Diazobenzolkalium wird diese Reaction garnicht, dafür aber eben die Benzoylchlorid-Reaction als typisch angeführt — wodurch auf das verschiedene Verhalten der beiden Isomeren in beiden Punkten zu schliessen wäre. Und wieder steht ganz ähnlich in Beilstein's Handbuch (Bd. IV, S. 1513) sogar direct:

»Da aber Phenylhydrazin eine alkalische Lösung von normalem Diazobenzolsalz selbst bei + 7° (zum grössten Theile) stürmisch zersetzt, auf eine solche Lösung von Isodiazobenzolsalz aber nicht einwirkt, so wird natürlich aus Isodiazobenzolsalz (mit Natriumamalgam) viel mehr Phenylhydrazin erhalten, wie aus normalem Diazobenzolsalz (Bamberger, Journ. prakt. Chem. [2] 55, 487).«

Wieder bin ich durch derartige Darstellungen zu der Erklärung genöthigt, dass diese in die Literatur übergegangenen Angaben unrichtig

sind und dass ich dies schon längst einwandfrei bewiesen habe. Ich habe fast unmittelbar nach der Angabe Bamberger's von der vermeintlichen Nichtreducirbarkeit der normalen Diazotate zu Hydrazinen¹⁾ dargethan, dass sich normale Diazotate ebenso leicht zu Hydrazinen reduciren lassen, wie Isodiazotate²⁾; ich habe ferner gegenüber der oben citirten Erwiderung im Journ. prakt. Chem.³⁾ in meiner Arbeit über das Diazoniumhydrat⁴⁾ positiv nachgewiesen, dass die obigen abnormen Erscheinungen (Verschmierung, Gasentwicklung u. s. w.) nur in verdünnt alkalischer Lösung eintreten, dass sie bei genügendem Alkaliüberschuss verschwinden und dass sie garnicht den normalen Diazotaten als solchen, sondern nur dem aus ihnen durch Hydrolyse erzeugten freien Hydrate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$ zukommen. Es ist also absolut sicher, dass normale Diazotate (bei Ausschluss der Hydrolyse) sich genau so bei der Reduction verhalten, wie Isodiazotate. Die obigen Literaturangaben müssen also in diesem Sinne berichtigt werden.

Eine dritte, beiden isomeren Diazotaten zukommende Reaction ist bekanntlich ihre von Bamberger entdeckte Oxydation zu Diazobenzolsäure. Da bisher noch nicht festgestellt war, wie sich normale und Iso-Diazotate hierbei in quantitativer Hinsicht, namentlich bei möglichstem Ausschluss von Hydrolyse, also in concentrirt alkalischer Lösung verhalten, habe ich durch meinen Privatassistenten, Hrn. Dr. Schümann, einige Versuche, und zwar mit den *p*-Brom-Diazotaten, ausführen lassen. Das Ergebnis war wieder das nach meiner Theorie zu erwartende: Beide Salze $BrC_6H_4N_2ONa$ lieferten unter gleichen Bedingungen fast genau die gleiche Menge von *p*-Bromdiazobenzolsäure. Auch hier verhielt sich also das normale Diazotat genau wie das Isodiazotat.

Das Verhalten der isomeren Diazotate kann also auf Grund dieser völlig sicher von mir festgestellten Thatsachen nur so charakterisirt werden:

Normale und Isodiazotate werden durch Natriumamalgam gleichartig in Hydrazine, durch Benzoylchlorid gleichartig in Nitrosobenzanilide, durch Oxydation gleichartig in Diazobenzolsäuren übergeführt. Die zwischen beiden Isomeren noch verbleibenden Unterschiede sind hauptsächlich auf die ebenfalls von mir nachgewiesene, vielfach nicht genügend hervorgehobene Thatsache zurückzuführen, dass sich normale Diazotate merklich, Isodiazotate aber nicht merklich hydrolysiren. Hierdurch erklären sich verschiedene scheinbare Abweichungen sogen. »normaler Diazolösungen«, und zwar nicht nur bei der Reduction, sondern auch gegenüber der älteren und diagnostisch wichtigsten

¹⁾ Diese Berichte 30, 214.

²⁾ Diese Berichte 30, 339.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 55, 487.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1681.

Reaction: der Farbstoffbildung. Wenn nach den beweisenden Versuchen H. Goldschmidt's auch die leichte und directe Kuppelung garnicht den normalen Diazotaten als solchen, sondern ihrer hydrolytisch erzeugten Componente (dem Hydrate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$) zukommt, und wenn demgemäss, wie längst bekannt, überschüssiges Alkali auch die Kuppelung in der normalen Reihe proportional dem Rückgange der Hydrolyse zurückdrängt, so wird der folgende Satz immer wahrscheinlicher:

Die isomeren Diazotate verhalten sich als solche (d. i. in nicht hydrolysiertem Zustande) nur so weit von einander verschieden, wie labile und stabile Salze, die sich von sehr ähnlichen, aber verschieden starken Säuren ableiten, also ähnlich wie die Salze von Antialdoximen und von Synaldoximen. Wenn man aus alledem einen Schluss ziehen will, so kann er nach meiner Meinung nur der sein: das wesentlich gleichartige Verhalten der isomeren Diazotate weist nicht auf verschiedene Formeln gemäss Bamberger's Auffassung (z. B. $C_6H_5 \cdot N(OK) : N$ und $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OK$), sondern auf die gleiche Structurformel $C_6H_5 \cdot N : N \cdot OK$ (also auf verschiedene Configurationsformeln), gemäss meiner Ansicht, hin. Aber selbst wenn man dieser letzteren Schlussfolgerung nicht beitreten und damit die Stereochemie der Diazokörper auch ferner ablehnen will, so sind doch wenigstens die oben hervorgehobenen, factischen Irrthümer über das angeblich verschiedene Verhalten der isomeren Diazotate aus der Literatur zu eliminiren. Ich glaube aber nach dieser Darlegung des Sachverhaltes auch erwarten zu dürfen, dass die Ansichten über die Natur der Isodiazotate, welche von mir zuerst begründet und experimentell vertheidigt worden sind, künftig nicht mehr einem ursprünglichen Gegner dieser Auffassung zugeschrieben werden, und noch dazu auf Grund von Beobachtungen, deren Unhaltbarkeit ebenfalls von mir experimentell nachgewiesen worden ist. Ich hoffe somit, dass auch diese ebenfalls in die Fachliteratur bereits eingedrungene — mir zwar unerklärliche, aber doch sicher unbeabsichtigte — Verschiebung betreffs der Urheberschaft dieser Thatsachen Seitens der geschätzten Autoren berichtigt werden wird.

301. A. Hantsch: Zur Einwirkung von Zinkäthyl auf sogenannte Nitramine und Isonitramine.

(Eingegangen am 31. Mai.)

In der Hoffnung, vielleicht durch die Zinkäthylreaction zur Klärung der noch immer nicht sicher festgestellten Constitution der Isomeren von der Form $R \cdot N_2O_2H$ beizutragen, hat Hr. J. S. Smythe auf meine Veranlassung einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse jedoch zur Weiterführung nicht ermunterten und die daher hier nur kurz mitgetheilt seien.

Als Versuchsobjecte dienten sogenanntes Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) und Phenylisonitramin (Phenylnitrosohydroxylamin), sowie einige Aether dieser Gruppe. Fügt man Zinkäthyl in ätherischer Verdünnung zu etwas mehr, als der berechneten Menge einer ebenfalls absolut ätherischen Lösung von Diazobenzolsäure (um den allfällig störend wirkenden Ueberschuss von Zinkäthyl zu vermeiden), so fällt unter Erwärmung eine weisse, krystallinische Substanz aus, welche ziemlich luftbeständig ist, aber durch Ansäuern und Ansäuern die ursprüngliche Diazobenzolsäure regenerirt. Die Substanz ist ein Additionsproduct $C_6H_5 \cdot N_2O_2H + 4 Zn(C_2H_5)_2$.

Ber. Zn 49.1. Gef. Zn 49.3.

Dasselbe Product erhält man stets, gleichviel wie man die Versuchsbedingungen variiert.

Das dem Phenylnitramin isomere Phenylisonitramin reagirt unter denselben Bedingungen ganz ähnlich und erzeugt auch ein Additionsproduct, das aber nur halb so viel Zinkäthyl enthält, also der Formel $C_6H_5 \cdot N_2O_2H + 2 Zn(C_2H_5)_2$ entspricht.

Ber. Zn 33.9. Gef. Zn 34.0.

Mit wässrigen Säuren regenerirt es das ursprüngliche Nitramin.

Benzylisonitramin bildet auch ein Zinkäthyladditionsproduct; dagegen sind die von ihm derivirenden isomeren Benzyläther, ebenso wie der Phenylisonitraminmethyläther, unempfindlich gegen Zinkäthyl.

Dieses Resultat hat nur insofern einiges Interesse, als das dem Phenylisonitramin analoge Verhalten des Phenylnitramins nicht zu Gunsten der echten Nitraminformel $C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ spricht; denn da das Isonitramin zweifellos eine Hydroxylverbindung $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot OH$ ist, wird das Nitramin eher auch als Hydroxylverbindung aufzufassen sein.

Diese Versuche sollen auch mit Rücksicht auf die kürzlich von A. Lachmann¹⁾ angekündigte Untersuchung über die Einwirkung von Zinkäthyl auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen nicht fortgesetzt werden. Jedoch nöthigt mich die genannte Notiz zu einigen Er-

¹⁾ Diese Berichte 32, 27.

klärungen. Dieselbe ist betitelt: »Zur Existenz des Triäthylamin-oxys« und beginnt mit dem Satze: »Vor Kurzem hat Hantzsch die Angaben Bewad's betr. der Existenz des Triäthylaminoxys in Zweifel gezogen.« Dies ist durchaus unrichtig; denn ich habe die Existenz des Triäthylaminoxys in meiner von Lachmann auch angeführten Arbeit¹⁾ nicht nur nicht bezweifelt, sondern sie durch dessen Darstellung nach der Methode Bewad's aus Zinkäthyl und Nitroäthyl vielmehr bestätigt.

Nicht die Existenz der Base, sondern die an sich untergeordnete Frage, ob sie wirklich unzersetzt siede, erschien mir »zweifelhaft« — oder, wie richtiger hätte gesagt werden sollen, revisionsbedürftig. Wenn Hr. Lachmann diesen allerdings unpräcis gewählten Ausdruck zum Anlass einer besonderen Berichtigung macht, so ist dagegen gewiss nichts zu erwähnen. Nur wäre es in diesem Falle wohl besonders am Platze gewesen, diese Veröffentlichung nicht mit einer unzutreffenden Ueberschrift zu versehen und einem unrichtigen Satze einzuleiten, der zu einer Entstellung des Sachverhaltes verleiten kann. In der That ist eine derartige Wirkung auch eingetreten. Denn ein Referat der Chemikerzeitung (1899, S. 44) über die Lachmann'sche Notiz enthält den folgenden Satz: »Im Gegensatz zu Hantzsch findet Verfasser die Angaben über die Existenz des Triäthylaminoxys bestätigt.« Da sich der Referent der Chemikerzeitung in einer Bemerkung zu meiner Reclamation (l. c. S. 171) nicht mit Unrecht auf den Lachmann'schen Satz beruft, will ich hiermit ausdrücklich feststellen, dass derselbe jeder Berechtigung entbehrt.

**262. J. Guinohard: Ueber die farbigen Salze aus
Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen.**

(Eingegangen am 31. Mai.)

[Mittheilung a. d. chem. Institut d. Universität Würzburg.]

Das älteste Beispiel, dass eine an sich farblose, der aliphatischen Reihe angehörige Substanz intensiv farbige Salze und farbige Lösungen erzeugen kann, bietet wohl die von v. Baeyer²⁾ entdeckte Violursäure, die dieser auffallenden Eigenschaft ihren Namen verdankt. Später kamen die Nitrosäuren durch V. Meyer³⁾ hinzu, aus deren farblosen wässrigen Lösungen intensiv rothe Alkalilösungen und ebenso neuerdings durch A. Hantzsch⁴⁾ rothe Salze in festem

¹⁾ Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2058.

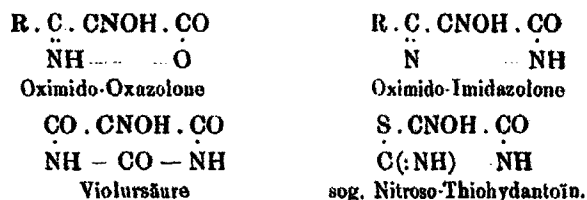
²⁾ Ann. d. Chem. 127, 207.

³⁾ Ann. d. Chem. 175, 88; 180, 170.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 2854.

Zustände erhalten werden. Aber auch andere Körper zeigen dieselbe Eigenthümlichkeit: Nitrosothiohydantoïn¹⁾, Methyl- und Phenylloximido-oxazon²⁾, sowie einige analoge Oximidoketone der Imidazolgruppe³⁾ u. A. m. Nachdem für die Salze der Aethylnitrosäure durch Hantzsch nachgewiesen worden war, dass sie andere Constitution besitzen, als die ursprüngliche Säure, dass sie also aus letzterer durch Atomverschiebung während des Ionisirens entstehen, waren analoge Erscheinungen auch bei der Bildung der anderen farbigen Salze aus den farblosen Muttersubstanzen zu erwarten. Die Bestätigung dafür wird in dieser Arbeit erbracht, welche auf Veranlassung von Prof. Hantzsch ausgeführt worden ist.

Alle soeben erwähnten, durch Bildung farbiger Salze ausgezeichneten Fettkörper sind α -Oximidoketone und enthalten die Gruppe CO.CNOH; aber das blosse Vorhandensein derselben genügt zur Bildung der betreffenden tiefrothen bis dunkelvioletten Salze bezw. Ionen noch nicht; denn offene Ketone, wie Isonitrosoaceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$, Isonitrosoacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$, u. s. w. geben höchstens gelbe Salze und gelbe Ionen. Die oben erwähnten Stoffe enthalten dagegen die Gruppe CO.CNOH innerhalb eines Ringes: die Bildung rother bis violetter Salze wird also bedingt durch das Vorhandensein der Gruppe CO.CNOH innerhalb eines Ringes wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:



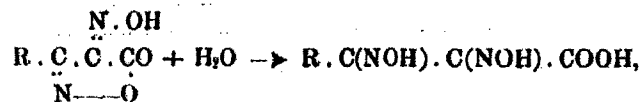
Von derartigen ringförmigen Oximidoketonen sind ausführlicher auf Salzbildung untersucht worden: Violursäure, Methyl- und Phenyl-Oximidooxazon. Dieselben zeigen folgende gemeinsame Eigenschaften: Die ursprünglichen Wasserstoffverbindungen sind im festen Zustande farblos bis schwach gelblich; ihre Alkalilösungen, also ihre Ionen sind stets intensiv farbig, ihre Alkalisalze sind im festen Zustande ebenfalls roth bis rothviolett, während allerdings gewisse andere Metallsalze (z. B. einige Silber- und Quecksilber-Salze) in fester Form fast farblos oder wenigstens nicht von der Farbe der Alkalisalze sind. Dieser letzterwähnten Erscheinung genauer nachzugehen, bleibt einer besonderen Untersuchung durch Prof. Hantzsch vorbehalten.

¹⁾ R. Maly, diese Berichte 12, 967.

²⁾ Nussberger, diese Berichte 25, 2142.

³⁾ Rothenburg, Journ. für prakt. Chem. 50, 228: 51, 43.

Ein graduell verschiedenes Verhalten zeigen die ursprünglichen Wasserstoffverbindungen in wässriger Lösung, da deren Farbe von violett (Violursäure) bis schwach rötlich (Phenyl- und Methyl-Oxazolone) variiert. Dass die Bildung farbiger Lösungen mit der Ionisation, d. h. mit der Bildung farbiger Ionen aus der nicht dissocierten, farblosen Wasserstoffverbindung zusammenhängt, hat Ostwald, sowie später Wagner¹⁾, gegenüber Maguanini für die Violursäure einwurfsfrei nachgewiesen; dasselbe gilt auch für die übrigen, oben genannten Stoffe, die danach um so schwächer farbige Lösungen bilden, je unvollständiger sie dissociieren. Freilich wird die Durchsichtigkeit dieser Verhältnisse für die Oximidooxazolone dadurch getrübt, dass letztere sehr leicht in wässriger Lösung zu farblosen, gut leitenden, offenen Dioximidosäuren aufbrechen.



die auch farblose oder höchstens schwach gelbliche Salze bilden. Diese Sprengung des Ringes führt sogar, wie gezeigt werden wird, in rein wässriger Lösung zu einem Gleichgewichtszustand von viel offener Säure und wenig unverändertem Oxazolone; erst durch Alkali wird die Aufspaltung vollständig, wodurch erklärt wird, was schon Nussberger fand, dass die farbigen Salzlösungen dieser Stoffe durch überschüssiges Alkali fast augenblicklich entfärbt werden. Ammoniak wirkt als viel schwächere Base bedeutend langsamer, sodass die farbigen Salzlösungen der Oximidoazolone durch Ammoniak kaum verändert werden.

Wenn nun auch nach Ostwald und J. Wagner die Bildung der farbigen Lösungen und farbigen Salze darauf zurückzuführen ist, dass aus den farblosen, undissocierten Substanzen farbige Ionen entstehen, so kann doch die Ionisierung nicht die einzige Ursache dieser Erscheinung sein. Denn es wäre alsdann nicht einzusehen, warum die Alkalisalze in festem, wasserfreiem Zustande, in welchem sie doch gleich den ursprünglichen Wasserstoffverbindungen undissociert sind, farbig bleiben, während letztere farblos sind; umgekehrt sind aber auch die zum Zwecke dieser Beweisführung neu dargestellten, bisher unbekannt, echten Ester der Violursäure und der Oximido-oxazolone mit der Gruppe $\text{CNOCH}_3 \cdot \text{CO}$ farblos oder höchstens gelblich, also von den dunkelfarbigem Alkalisalzen verschieden und den ursprünglichen Wasserstoffverbindungen analog. Wollte man also annehmen, dass die unveränderte Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ resp.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 314.

CO.C:N.OCH_3 , welche in den farblosen freien Oximidketonen und in ihren Estern sicher vorhanden ist, auch in den farbigen Salzen gemäss der Constitutionsformel CO.C:N.O Me vorhanden sei, so würde man zu dem Widerspruch gelangen, dass der blosse Eintritt eines Alkalimetalls statt Wasserstoffs oder Alkyls zur Erzeugung einer farbigen Verbindung genüge. Thatsächlich bilden aber farblose Wasserstoffverbindungen in allen denjenigen Fällen auch farblose Alkalisalze, in denen die Constitution nicht geändert wird; andererseits ist bereits nachgewiesen, dass farblose Wasserstoffverbindungen von verwandter Constitution (Oxime), wie namentlich die Nitrosäuren, farbige Alkalisalze nur dann bilden, wenn gleichzeitig mit der Salzbildung eine intramolekulare Umlagerung erfolgt. Deshalb wird auch die Bildung der farbigen Ionen und Salze aus Oximidketonen nicht nur physico-chemisch schlechthin durch einfache Ionenbildung, sondern gleichzeitig rein chemisch dadurch zu erklären sein, dass sich aus den farblosen Wasserstoffverbindungen Ionen von anderer Constitution bilden. Das heisst mit anderen Worten gemäss der Entwicklungen von Hantzsch »zur Constitutionsbestimmung labiler Atomgruppen«: Die betreffenden, farblosen, ringförmigen α -Oximidoketone und die Violursäure sind sogenannte Pseudosäuren, welche sich nur unter Atomverschiebung ionisiren, deren Salze (oder wenigstens Alkalisalze) danach auch in undissociirtem Zustande eine andere Constitution besitzen als die ursprünglichen Pseudosäuren. Für den vorliegenden speciellen Fall heisst das wiederum: Die in einem Ring befindliche Gruppe CNOH.CO muss durch Atomverschiebung Ionen eines stärker sauren salzbildenden Chromophors bilden, dessen Atomgruppierung in den Alkalisalzen auch in festem, undissociirtem Zustande fixirt wird.

Für die Nitrosäure mit der Gruppe CNOH.NO_2 hat der directe Beweis, dass die rothen Salze sich nicht von der unveränderten Nitrosäure ableiten, von Prof. Hantzsch durch Vergleich der Leitfähigkeiten der freien »Säure« mit der ihrer Salze geliefert werden können. Danach erwies sich die Säure so äusserst schwach, dass ihre wirklichen Salze äusserst stark hydrolysirt sein müssten; das rothe Kaliumsalz war aber ein nicht hydrolytisch gespaltenes Neutralsalz, das danach einer weit stärkeren, isomeren, farbigen Säure zugehören muss, die aber im freien Zustande nicht existirt, sondern sich in die »Pseudosäure« zurückisomerisirt. Der analoge Beweis für die constitutive Verschiedenheit der farblosen Körper mit der Gruppe CNOH.CO und ihrer farbigen Salze konnte nun allerdings nicht direct geliefert werden, erstens weil die Violursäure sich nicht wie die Nitrosäure in Wasser farblos und so gut wie undissociirt löst, sondern schon durch Wasser violette Ionen in erheblicher Menge bildet und zweitens, weil die Oximidooxazolone in wässriger Lösung äusserst rasch in die ebenfalls farblosen,

offenen, aber gut leitenden Oximidocarbonsäuren verwandelt werden. Wohl aber ist hervorzuheben, dass zu Folge besonderer Messungen alle echten Oxime nicht nur, was bekannt ist, äusserst schwache Säuren sind, sondern dass sie auch nicht, wie andere Hydroxylverbindungen, z. B. Phenole, durch Nachbarschaft stark negativer Gruppen merklich sauer werden. Hierbei braucht nur wieder auf die Aethylnitrosäure als Nitroaldoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N.OH} \end{matrix}$ hingewiesen zu werden, die trotz der Nachbarschaft der stark negativen Nitrogruppe den Namen einer »Säure« zu Folge ihrer minimalen Leitfähigkeit — ungefähr doppelt so gross als die des Leitfähigkeitswassers — kaum verdient. Man kann deshalb mit Recht schliessen: Die echten Salze der Oximidoketone und der Violursäure mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOMe}$ müssten, wenn sie existirten, ausserordentlich stark hydrolytisch sein, gleich allen echten Oximsalzen. Dies ist nun aber nach meinen Messungen nicht der Fall: die farbigen Salze aus diesen Oximidoketonen zeigen neutrale Reaction und die für alle nicht hydrolytisch gespaltenen Neutralsalze charakteristische Zunahme der Leitfähigkeit bei steigender Verdünnung. Ebenso werden die Lösungen der violetten Salze weder durch Kohlensäure noch durch Essigsäure entfärbt. Aus allen diesen Gründen können also die farbigen Salze nicht echte Oximsalze mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOMe}$ sein. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es endlich auch bemerkenswerth, dass die betreffenden Oximidoketone im Gegensatz zu echten, bei der Ionisirung und Salzbildung nicht constitutiv veränderten Säuren ein abnormes elektrisches Verhalten zeigen.

Wie bereits in der oben citirten Arbeit von Hantzsch »zur Bestimmung labiler Atomgruppierungen« bemerkt worden ist, wächst der Dissociationsgrad und somit auch die Dissociationsconstante, aber auch der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit bei Pseudosäuren (die in undissociirtem Zustande eine andere Constitution besitzen als in dissociirtem Zustande und in Form der Alkalisalze) abnorm stark mit wachsender Temperatur, während umgekehrt bei echten, constitutiv unveränderlichen Sauerstoffsäuren die Dissociationsgrade und Dissociationsconstanten wenigstens zwischen 0° — 40° nur wenig variiren, bei noch höheren Temperaturen sogar zurückgehen und ihre Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit ebenfalls mit steigender Temperatur sinken. Dies geht ganz besonders deutlich aus dem genauen Vergleich der hier untersuchten, farbige Ionen bildenden Pseudosäuren, und zwar namentlich der Violursäure mit einer bei mittleren Temperaturen etwa gleich starken echten Säure, nämlich der Lävulinsäure, hervor. Den im experimentellen Theil enthaltenen Messungen und Berechnungen seien die folgenden Daten entnommen:

Temperatureoefficienten (c) auf μ_0 bezogen; $c = \frac{\mu_t - \mu_0}{\mu_0 \cdot t}$

	Oximido-Oxazol	Violursäure	Lävulinsäure
$c_{0^\circ-11.5^\circ}$	—	0.0456	0.0297
$c_{0^\circ-23^\circ}$	0.0742	0.0485	0.0283
$c_{0^\circ-35.5^\circ}$	0.1030	0.0516	0.0277
$c_{0^\circ-54.1^\circ}$	—	0.0555	0.0249

Wie man sieht, sind die Temperatureoefficienten der Oximido-körper nicht nur abnorm gross, sondern sie wachsen auch mit der Temperatur abnorm stark, während die der Lävulinsäure umgekehrt langsam zurückgehen.

Die Abnormität der Dissociationsconstanten der farbige Ionen bildenden Pseudosäuren gegenüber dem normalen Verhalten der echten Säure tritt in der folgenden Tabelle noch schärfer hervor.

Dissociationsconstanten.

	Oximido-Oxazol 100 k	Violursäure 100 k	Lävulinsäure 100 k
0°	0.00080	0.00144	0.00211
25°	0.00317	0.00273	0.00239
35.5°	0.00586	0.00333	0.00229

Bei den zwei Pseudosäuren wachsen die Constanten sehr stark mit wachsender Temperatur, sodass Violursäure bei 35.5° etwa 2½-mal, das Oxazol sogar fast 7-mal stärker ist als bei 0° . Dass dieses abnorme Wachstum nicht auf Zersetzung zurückzuführen ist, geht daraus hervor, dass bei sinkender Temperatur auch die Dissociations-constante der Violursäure wieder auf ihren ursprünglichen Werth herabsinkt.

Die mit der Temperatur abnorm stark vermehrte Bildung der farbigen Ionen lässt sich auch sehr schön direct beobachten; entsprechend dem starken Wachsen des Dissociationsgrades bei mittleren Temperaturen werden Lösungen von Violursäure beim Erwärmen sehr viel stärker violett, um beim Erkalten die ursprüngliche hellere Nuance wieder anzunehmen; und eine Lösung von Methyloximido-oxazol, die bei 0° schwach rosa gefärbt ist, wird bei mittlerer Temperatur deutlich roth. Dass die Oxazolnölösung bei 0° viel weniger farbig ist, als die der Violursäure, obgleich die Leitfähigkeit nicht um so viel geringer ist, erklärt sich einfach daraus, dass die Oxazoln-Ionen überhaupt nicht so stark gefärbt sind, als die Violursäure-Ionen — wie denn auch die festen Salze der Oxazolone viel heller sind als die Violurate.

Die soeben nachgewiesenen Abnormitäten sind bei den so gut wie völlig dissociirten farbigen Salzen aus Violursäure und α -Oximi-

doketonen nicht zu erwarten; in der That sind auch deren Temperaturcoefficienten und Dissociationsgrade von denen aller echten Salze nicht verschieden. Umgekehrt wird natürlich die Färbung der Lösungen der freien Säuren durch alle Stoffe zurückgedrängt, die den Dissociationsgrad zurückdrängen; also nicht nur durch stärkere Säuren, sondern auch durch Alkohol, wie denn auch die alkoholischen Lösungen dieser Pseudosäuren farblos oder höchstens gelblich sind. Dagegen geben die Salze, soweit sie in Alkohol löslich sind, wie zu erwarten, violette Färbungen.

Der Uebergang der farbigen Atomgruppierung der in den Salzen fixirten echten Säuren in die farblose der ursprünglichen Pseudosäuren vollzieht sich mit einer weder durch das Auge zu verfolgenden, noch elektrisch messbaren, also mit einer sehr grossen Geschwindigkeit; denn alle violetten Lösungen der Violurate entfärben sich durch überschüssige Mineralsäuren selbst bei 0° augenblicklich; ebenso zeigt eine Lösung von (1 Kaliumviolurat + 1 HCl) sofort die Leitfähigkeit von (KCl + Violursäure); ein langsames Zurückgehen der Leitfähigkeit wie z. B. im System

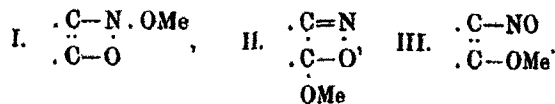
$$\text{CH}_3\text{.CH:NOONa} + \text{ClH} = \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{.CH:NOOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.NO}_2,$$

entsprechend der langsamen Umlagerung von Isonitroäthan in echtes Nitroäthan, lässt sich also nicht beobachten; vielmehr liegen die Verhältnisse hier so, wie bei der ebenfalls blitzartig rasch erfolgenden Rückbildung der farblosen Nitrolsäure aus ihren farbigen Salzen.

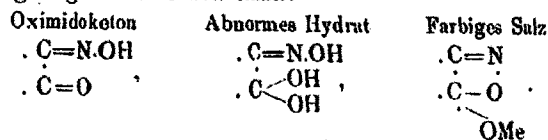
Die Analogie zwischen den farblosen Oximidoketonen bzw. der Violursäure und den farblosen Nitrolsäuren zeigt sich nicht nur in der Bildung farbloser Ester von gleicher Constitution und farbiger Salze von verschiedener Constitution, sondern auch durch das Vorhandensein gelber saurer Salze. Dem leicht in seine Componente spaltbaren gelben, sauren, nitrolsauren Kalium $\text{CH}_3\text{.CN}_2\text{O}_3\text{K}$, $\text{CH}_x\text{.CN}_2\text{O}_3\text{H}$ entsprechen saure Kaliumsalze der Oxazolone, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{H}$, die ebenfalls schon durch Wasser gespalten werden und sich daher mit rother Farbe lösen. Dagegen sind die erwähnten, farblosen, echten Ester mit der Gruppe $\text{CNOCH}_3\text{.CO}$ nicht nur in Wasser farblos löslich, sondern die Farblosigkeit bleibt auch nach Zusatz von Alkali bestehen — zugleich als Zeichen dafür, dass sie sehr schwer verseifbar sind.

Die Constitution der farbigen Ionen und Salze aus Violursäure und Oximidoketonen muss sich ausschliesslich durch Atomverschiebung innerhalb der allen hierher gehörigen Körpern gemeinsamen Gruppe CNOH.CO ableiten lassen, zumal die durch Oeffnung des Oxazolones entstehenden Salze der oben erwähnten Dioximidosauren farblos sind. Die Ursache dieser durch Wasser eingeleiteten, aber nur durch Basen total werdenden Veränderung liegt, genau wie bei der Bildung der farbigen Salze

aus Nitrolsäure mit der Gruppe $\text{CNOH} \cdot \text{NO}_2$, darin, dass die Oximgruppe nur minimal sauer ist und auch durch negative Gruppen, welche an dem oximtragenden Kohlenstoffatom sitzen, nicht wesentlich negativer wird, wie das Beispiel der kaum sauren Äthylnitrolsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{NO}_2$, am besten zeigt. Dagegen lassen sich durch Mitwirkung des benachbarten Carbonyls folgende drei Strukturformeln für die chromophore Gruppe dieser farbigen Salze construiren, deren zugehörige (im freien Zustande nicht existirende) echte Säure allen Analogien zu Folge wesentlich stärker sein müsste, als die isomere »Pseudosäure«, das Oximidoketon:



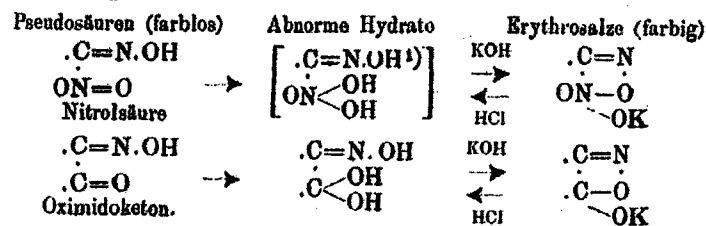
Die Formeln I und II leiten sich von einer Säure ab, deren Hydroxyl sich in einem aus lauter negativen Atomen bestehenden, wasserstofffreien Ring befindet und dadurch (ähnlich wie bei der Chloranilsäure) an Negativität gewinnt; die Formel III enthält ein den negativ substituirten Phenolen vergleichbares, also ebenfalls sauer gewordenenes Hydroxyl; alle drei Formeln genügen der Tendenz des Alkalimetalls, sich an einen möglichst negativen Complex zu binden. Eine Entscheidung zu Gunsten einer dieser Formeln kann zur Zeit noch nicht getroffen werden. Doch spricht für Formel II, dass dieselbe mit der der ursprünglichen Oximidoketone durch die bisweilen beobachteten »abnormen Hydrate« verbunden und aus letzterer einfach durch Anhydrisirung abgeleitet werden kann:



Auch lässt sich durch Formel II die weitgehende Analogie zwischen α -Oximidoketonen mit der Gruppe $\text{CO} \cdot \text{CNOH}$ und den Nitrolsäuren mit der Gruppe $\text{NO}_2 \cdot \text{CNOH}$ besonders gut darstellen.

Oximidoketone und Nitrolsäuren sind beide farblos, beide bilden auch farblose Aether und Säurederivate vom unveränderten Oximtypus; beide erzeugen aber durch Alkalien farbige (rothe bis violette) Erythrosalze von anderer Constitution, und zwar dadurch, dass das Alkalimetall unter Atomverschiebung an die dem CNOH benachbarte Gruppe NO_2 , bzw. CO (nach obiger Formel II) tritt; beide Reihen bilden endlich gelbe, sogenannte saure Salze, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden. Und wenn schliesslich die erythro-nitrolsauren Salze in isomere leukonitrolsaure übergehen, welche von Hantzsch als Nitroso-Isonitrosalze, $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO} \\ \searrow \text{NO} \end{array} \cdot \text{OMe}$, angesehen

werden, so kann diese Umlagerung vielleicht damit verglichen werden, dass die Erythrosalze des Methyl- und Phenyl-Oximidoazolons durch Alkalien in ebenfalls farblose Salze offener Oximidosauren verwandelt werden. Man kann also geradezu sagen, dass die Kohlenoxydgruppe der Oximidoketone und die Nitrogruppe der Nitrolsäuren bei der Salzbildung analog fungieren, was sich durch folgende Nebeneinanderstellung zeigt:



Die in beiden farbigen Salzreihen enthaltene Atomgruppierung entspricht einem stark gespannten, und daher nur durch das Alkalimetall stabil erhaltenen Zustande, die deshalb beim Versuch, das Metall durch eine weniger positive Gruppe, wie Wasserstoff oder Alkyl, zu ersetzen, nicht erhalten bleibt, sondern die Gruppierung der ursprünglichen Pseudosäure wieder herstellt.

Ein gradueller Unterschied zeigt sich nur darin, dass der saure, farbige Complex, der aus Violursäure und α -Oximidoketonen gebildet werden kann, etwas beständiger ist, als der aus den Nitrolsäuren hervorgehende. Denn die feste, farblose »Pseudoc«-Violursäure wird schon durch Wasser, also beim Lösungsvorgang, partiell, d. i. entsprechend ihrem Dissoziationsgrade zur echten Violursäure ionisirt; die Nitrolsäuren werden erst durch Alkalien in erythronitrolsaure Salze verwandelt. Violursäure-Ionen sind also auch neben Wasserstoff-Ionen, Erythronitrolsäure-Ionen aber nur neben Alkalimetall-Ionen existenzfähig.

Dass der in den farbigen Violursäurelösungen enthaltene, nicht dissociirte Antheil als ursprüngliche Pseudosäure, also ohne Constitutionsänderung gelöst sein wird, geht daraus hervor, dass einerseits nach J. Wagner die Farbintensität von Violursäurelösungen ihrem Dissoziationsgrade proportional ist und dass andererseits der Typus dieser echten farbigen Säure, wie sich aus der Existenz farbiger Alkalisalze im festen Zustand ergibt, auch im undissociirten Zustande farblich bleibt. Hieraus folgt, dass undissociirte echte Violursäure ebenfalls farblich sein müsste; die wirklich existirende farblose Violursäure sollte also »Pseudoviolursäure« heißen.

¹⁾ Bei den Nitrolsäuren zwar fehlend, aber bei andern Nitrokörpern nachgewiesen, z. B. in Form eines Alkoholats; vergl. Hantzsch und Rinckenberger, diese Berichte 32, 637.

Violursäurelösungen bestehen also höchst wahrscheinlich aus einem Gleichgewicht zwischen dissociirter, echter (farbiger) Violursäure und undissociirter, farbloser Pseudoviolursäure. Undissociirte, echte, farbige Violursäure ist zwar als Verbindungsglied zwischen diesen beiden Stoffen anzunehmen, aber nicht als solche existenzfähig. Reell im undissociirten und festen Zustande sind nur Pseudoviolursäure einerseits und echte Violurate andererseits.

Experimentelles.

Oximidomethylisoxazolon, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CO}$, zuerst von Cérésolle und Koeckert¹⁾ erhalten, entsteht völlig rein nach Jovitschitsch's²⁾ Angaben. Seine Constitution wurde von Hantzsch und Nussberger³⁾ festgestellt, ebenso seine Fähigkeit, mit Alkalien rothe Salzlösungen zu geben, die durch überschüssige Alkalien fast augenblicklich zu farblosen Salzen einer Methylglyoxim-carbonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{COOH}$, aufgebrochen, also entfärbt werden. Ammoniak, als schwaches Alkali, bewirkt diese Aufspaltung und Entfärbung viel langsamer. Die bisher nicht isolirbaren rothen Erythrosalze lassen sich ähnlich wie die rothen Salze aus Aethylnitrosäure durch Arbeiten in alkoholischer Lösung bei tiefer Temperatur in fester Form erhalten.

Roths Kaliumsalz, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$; $\text{CH}_3 \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{OK}$,

fällt bei Zusatz von etwas mehr, als 1 Mol.-Gew. Kaliumäthylat zur alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxazolon in einer Kältemischung sofort und in guter Ausbeute als rosaroths Pulver aus, das mit Alkohol und Aether rasch gewaschen und im Vacuum getrocknet wird.

$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$. Ber. K 23.5. Gef. K 23.9.

Das ursprünglich geruchlose Salz zersetzt sich selbst im Exsiccator allmählich unter Blausäureentwicklung. Schon mit sehr wenig Wasser, bezw. beim Stehen an der Luft giebt es eine rosaroths Lösung, die sich aber auch nach einigen Tagen entfärbt. Das Salz löst sich auch etwas in absolutem Aethylalkohol, besser in absolutem Methylalkohol; diese alkoholischen Lösungen sind haltbarer als die wässrigen.

Gelbes saures Kaliumsalz, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{K} + \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, entsteht auf dieselbe Weise wie das rothe Salz, aber durch Anwendung

¹⁾ Diese Berichte 17, 821.

²⁾ Diese Berichte 28, 2675, 2683.

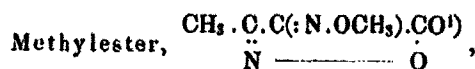
³⁾ Diese Berichte 25, 2142.

von nur $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Kaliumäthylat; es zeigt ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse, giebt aber in Folge der Spaltung in seine Componenten rothe, wässrige Lösungen, genau wie das gelbe saure Salz aus Aethylnitrosäure.

Ber. K 13.3. Gef. K 13.6.

Ammoniumsalze. Auch zwei entsprechende Ammoniumsalze existiren; beim Einleiten von Ammoniak in die absolut ätherische oder alkoholische Lösung bzw. benzolische Suspension wird zuerst ein gelbes saures Salz gefällt, das bei andauernder Einleitung von Ammoniak in ein rothes Salz übergeht.

Silbersalz. Das zuerst von Jovitschitsch auf ziemlich mühsame Weise rein dargestellte rothe Silbersalz entsteht bequemer und ebenso rein durch Fällung des rothen Kaliumsalzes mit Silbernitrat in methylalkoholischer Lösung. Die Angaben Jovitschitsch's bezüglich seiner Explosivität seien dadurch ergänzt, dass es sogar bei der Reaction mit unverdünntem Jodmethyl, die zum Zwecke der Alkylierung vorgenommen wurde, bisweilen ziemlich heftig explodirt.



ist trotz aller Variationen der Versuchsbedingungen nur in einem einzigen, farblosen Zustande und auch nur in sehr geringer Menge erhalten worden. Gleichviel, ob man Silbersalz und Jodmethyl direct vorsichtig digerirt, wobei, wie oben erwähnt, die sehr heftige Reaction trotz Kühlung leicht explosionsartig verläuft, oder ob man irgend ein Verdünnungsmittel hinzusetzt, so erhält man doch in überwiegender Menge zuerst grüne, dann braun werdende Oele, denen der feste, farblose Methylester am besten durch siedenden Petroläther entzogen und durch Umkrystallisation auf den constanten Schmelzpunkt 65–66° gebracht wird.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 42.2, H 42.0.
Gef. » 42.4, » 43.0.

Der in Alkohol und Aether leicht, in Wasser und Petroläther schwer lösliche Ester ist völlig farblos und viel beständiger, als das Oxazon selbst; er schmilzt unzersetzt zu einer ebenfalls farblosen Flüssigkeit, löst sich langsam und ohne Rothfärbung in Alkalien auf, wohl unter Uebergang in die offene Säure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OCH}_3) \cdot \text{COOH}$; denn das beim Ansäuern und Ausäthern zuerst erhaltene Oel dürfte die freie Säure darstellen, da es langsam wieder zu dem ursprünglichen Ester erstarrt.

¹⁾ Die obige Structurformel ist durch später zu veröffentlichende Versuche im Würzburger Laboratorium sicher festgestellt worden.

Aus dem in grösster Menge entatandenen grünbraunen Oel liessen sich andere gut charakterisirte Körper nicht erhalten; unter gewissen Umständen entstehen zwar hellgrüne Krystalle von niedrigem, jedoch unscharfem Schmelzpunkt, die sich aber beim längeren Stehen an der Luft entfärben und bei der Umkrystallisation schliesslich in den farblosen Ester vom Schmp. 66° verwandeln, also wahrscheinlich nur durch eine Verunreinigung grün gefärbt waren.

Uebergänge und Gleichgewichte zwischen Methyloximido-oxazon und Methylglyoximidcarbonsäure.

Der bereits erwähnte leichte Uebergang des Oxazolons in die offene Carbonsäure wurde durch Leitfähigkeitsversuche quantitativ verfolgt, und zwar in drei verschiedenen Verdünnungen ($v = 32, 128$ und 512). Die Temperaturen wurden in den ersten Stunden auf 0° gehalten; nur in den späteren Stadien, nach mehreren Tagen, wurden die Lösungen bei Zimmertemperatur stehen gelassen, sodass die letzten Leitfähigkeitswerthe des Systems nicht mehr streng mit den Anfangszahlen vergleichbar sind. Alle Messungen sind aber natürlich bei 0° ausgeführt worden.

$v = 32$		$v = 128$		$v = 512$	
t	μ	t	μ	t	μ
0 Min.	4.1	0 Min.	7.1	0 Min.	13.7
50 »	7.1	30 »	8.0	30 »	14.6
55 »	7.4	45 »	8.4	45 »	15.0
60 »	7.7	60 »	8.8	60 »	15.4
70 »	8.2	75 »	9.2	75 »	15.9
80 »	8.8	90 »	9.7	90 »	16.4
90 »	9.4	210 »	14.0	6 Tage	49.1
110 »	10.5	24 Stunden	70.6	13 »	115.1
145 »	12.1	7 Tage	81.7	5 Monate	138.7
19 Stunden	30.7	18 »	83.0		
24 »	46.7	5 Monate	104.9		
2 Tage	52.1				
9 »	64.3				
13 »	67.0				
5 Monate	74.3				

Wie man sieht, spaltet sich das Oxazon zur Glyoximcarbonsäure namentlich Anfangs selbst bei 0° sehr rasch auf, weshalb auch die obigen Werthe für $t = 0$ Min. nicht beobachtet, sondern extrapoliert worden sind. Die hier in meiner Dissertation¹⁾ enthaltene Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten hat, wie zu erwarten, ergeben, dass die Aufspaltung ein monomolekularer Vorgang ist, dass also nur die

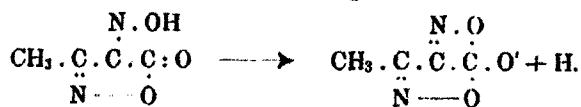
¹⁾ Beiträge zur Kenntniss labiler Atomgruppierungen und ihrer Umlagerungen; Upsala 1899.

Moleküle des unveränderten und undissociirten Methyloximido-Oxazolons in Methylglyoximcarbonsäure übergehen.

Man könnte nun denken, dass entsprechend der raschen Aufbrechung des Oxazolons zur Oximidosaure dieser Process total in diesem Sinne zu Ende gehen würde. Dem ist jedoch nicht so; denn wenn sich auch diese Lösung durch Ammoniakzusatz mit der Zeit immer schwächer rothfärbt (wodurch sich das ursprüngliche Oxazolon durch Bildung seiner farbigen Salze zu erkennen giebt), so trat doch nach Tagen und selbst nach Monaten immer noch eine schwache röthliche Färbung durch Ammoniakzusatz auf. Beweisend dafür, dass ein Gleichgewichtszustand von sehr viel überwiegender Glyoximcarbonsäure mit wenig Oxazolon hergestellt wird, ist aber die Thatsache, dass die durch Natron vollständig entfärbte, also in das Salz $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{COONa}$ verwandelte Lösung nach dem Ansäuern durch nochmaliges Neutralisiren mit Ammoniak sich ebenfalls deutlich röthet, was nicht eintreten könnte, wenn sich nicht die offene Säure umgekehrt auch theilweise in Oxazolon zurückverwandelt hätte.

Die Bildung von Erythroionen aus Methyloximidooxazolons in rein wässriger Lösung lässt sich sehr deutlich qualitativ daran erkennen, dass die Lösung schon bei 0° schwach rosa ist, aber noch besser daraus, dass diese Lösung beim Erwärmen sehr lebhaft roth wird, um beim Erkalten sich fast wieder zu entfärben. Diese Erscheinung kann danach nur durch eine mit steigender Temperatur steigende »Ionisationsisomerie« und nicht etwa durch Zersetzung des Oxazolons erklärt werden.

Je öfter man den Versuch mit derselben Lösung wiederholt, um so schwächer tritt dieses Phänomen auf; jedenfalls deshalb, weil sich das Oxazolons beim Erwärmen in zunehmendem Maasse zu der offenen, farblose Ionen bildenden Glyoximidcarbonsäure aufspaltet. Dies beweist wieder, dass die farbigen Ionen nur durch Atomverschiebung aus dem unveränderten Oxazolons erzeugt werden:



Wie zu erwarten, verschwindet bezw. vermindert sich diese Rothfärbung auch durch Zusatz von starken Säuren bezw. von Alkohol durch die dadurch eintretende Zurückdrängung der Dissociation und Rückverwandlung in das ursprüngliche farblose Oxazolons.

Dass diese abnorme Färbung auch mit einer abnormen Zunahme der Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit, der Leitfähigkeit selbst, der Dissociationsgrade und der Affinitätsconstanten verbunden ist, lässt sich ebenfalls zeigen, wobei allerdings wegen der Aufspaltung einige Complicationen eintreten, die sich jedoch durch Extrapolationsrech-

nungen beseitigen lassen. Auch in dieser Hinsicht verweise ich auf meine Dissertation und gebe hier nur kurz die so erhaltenen Resultate neben den entsprechenden Zahlen für die etwa gleich starke Lävulinsäure an:

Leitfähigkeiten (μ).		
Temperatur:	Oxazon:	Lävulinsäure:
0°	4.1	5.8
25°	11.7	9.9
35.5°	17.5	11.5

Aus den Leitfähigkeiten berechnen sich die

Temperaturcoefficienten.

	Oxazon:	Lävulinsäure:
C. 0-25°	0.0742	0.0283
C. 0-35.5°	0.1060	0.0277

Dass die Temperaturcoefficienten des Oxazolons ganz abnorm gross und auch darin abnorm sind, dass sie mit steigender Temperatur steigen, zeigt sich am deutlichsten daran, dass die Coefficienten der etwa gleich starken Lävulinsäure, die keine »Ionisationsisomerie« zeigt, normal, d. i. etwa dreimal kleiner sind und mit steigender Temperatur sinken.

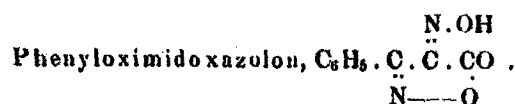
Im Gegensatz zu dem durch Aufspaltung und Umlagerung veranlassten abnormen Verhalten des Oxazolons in wässriger Lösung giebt das rothe Kaliumsalz völlig normale und selbst nach mehreren Tagen fast constant bleibende Leitfähigkeitszahlen, sodass auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden kann.

Aus den Leitfähigkeitswerthen dieses Kaliumsalzes und denen des partiell Erythro-Ionen erzeugenden freien Oxazolons lassen sich durch ziemlich umständliche Rechnungen, die in meiner Dissertation enthalten sind, die folgenden Dissociationsgrade und Dissociationsconstanten des Oxazolons bei verschiedenen Temperaturen berechnen; im Vergleich mit den wieder daneben gestellten Werthen für Lävulinsäure zeigen auch sie durch ihre grosse Variabilität und ihr abnorm starkes Wachstum den charakteristischen Unterschied der constitutiv verschiedene Ionen bildenden »Pseudosäure« von der constitutiv unveränderlichen echten Säure.

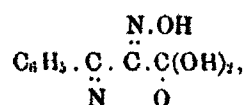
μ_{∞}	Dissociationsgrade (100 m)		Dissociationsconstanten (100k)		
	Oxazon	Lävulinsäure	Oxazon	Lävulinsäure	
0°	221	1.86	2.65	0.00080	0.00211
25°	357	3.28	2.81	0.00347	0.00239
35.5°	414	4.23	2.79	0.00586	0.00229

Endlich sei hier noch bemerkt, dass durch Zusatz der berechneten Menge Salzsäure zur Lösung des rothen Kaliumsalzes nicht nur sofortige Entfärbung, sondern ebenso sofortige Herstellung des Normalwerthes der Leitfähigkeit beobachtet wurde, woraus also her-

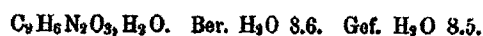
vorgeht, dass aus den rothen Ionen und den Wasserstoffionen ausserordentlich schnell das ursprüngliche Oxazolon zurückgebildet wird.



Bei der Darstellung dieses ebenfalls rothe Salze bildenden Körpers durch Nitrosirung des Phenyloxazolons nach Claisen¹⁾ habe ich einige abweichende Beobachtungen gemacht, die zur Entdeckung des bereits bei den theoretischen Entwicklungen hervorgehobenen Hydrats führten. Claisen hat sein Rohproduct aus Wasser umkrystallisirt und es wahrscheinlich vor der Analyse im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet. Fällt man aber das nach Vorschrift erhaltene Rohproduct aus ätherischer Lösung nach dem Trocknen mit Glaubersalz mit Petroläther, so erhält man zuerst das Hydrat des Phenyloximidoxazolons.



in Form schwach gelblicher, bisweilen fast farbloser Blättchen, die unter Zersetzung bei raschem Erhitzen bei 137—138° schmelzen. An der Luft hält sich das Präparat ziemlich gut, aber im Exsiccator verliert es in 24 Stunden 1 Mol.-Gew. Wasser und hinterlässt das wasserfreie Product als gelbes Pulver, das sich erst bei 150° zersetzt.



Dass dieses Hydrat wirklich dem Oximidoxazolon angehört und nicht etwa die von Nussberger als Oel beschriebene, isomere, offene Methylglyoximcarbonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{COOH}$, darstellt, wird dadurch bewiesen, dass das Hydrat sich in Ammoniak mit derselben, intensiv violetten Farbe wie das Oxazolon löst, während die Salze der Oximidocarbonsäure farblos sind. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Hydrat aus dem Oxazolon zurückgebildet.

Die Erythrosalze des Phenyloximidoxazolons entstehen auf ganz dieselbe Weise wie die des Methylkörpers. Das aus alkoholischer Lösung durch 1 Mol. Kaliumäthylat + 2 Mol. Oxazolon ausfallende, gelbe, saure Kaliumsalz geht durch überschüssiges Kaliumäthylat über in das

¹⁾ Diese Berichte 24, 142.



Dasselbe ist nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether analysenrein.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{K}$. Ber. K 17.0. Gef. K 17.0.

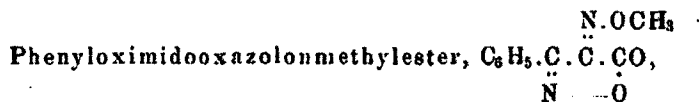
Das prachtvoll violette Salz ist im trocknen Zustande sehr beständig; seine ebenfalls violette wässrige Lösung wird aber nach längerem Stehen unter Entwicklung eines bittermandelartigen Geruches gelb.

Das analoge Ammoniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 \cdot \text{NH}_4$, entsteht durch Einleiten von Ammoniak in die Lösungen des Oxazolons auch in wasserfreien Lösungsmitteln; desgleichen durch directe Absorption von Ammoniak aus der trocknen Substanz.

Ber. H_3N 9.0. Gef. H_3N 9.3.

Auch das durch doppelte Zersetzung in alkoholischer Lösung erhaltene Silbersalz ist blassroth, nicht, wie Nussberger angiebt, weiss; es explodirt beim Erhitzen sehr heftig.

Die Esterification des Phenyloximidoxazolons durch Silbersalz und Methyljodid verlief wie die des Methylkörpers. Es entstand, neben viel grünlichem Oel, in sehr schlechter Ausbeute der durch Petroläther extrahirbare und umkrystallisirbare



in gelben Krystallen vom Schmp. $95-96^\circ$. Die schlechte Ausbeute erklärt wohl frühere negative Esterificationsversuche.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 58.8, H 3.9.
Gef. » 58.3, » 4.1.

Der zu einer grünlichen Flüssigkeit unzersetzt schmelzende Ester löst sich ebenfalls mit schwach grünlicher Farbe leicht in Alkohol und Aether, schwer dagegen in Wasser, Ligroin und Petroläther auf.

Von Natron wird er farblos gelöst und zwar anscheinend zu Salzen der offenen Säure, da durch Ansäuern zuerst eine fast weisse Substanz gefällt wird, die sich erst secundär auf der Thonplatte in den ursprünglichen, gelblich grünen Ester zurückverwandelt.

Das Verhalten des Phenyloximidoxazolons in Lösung erinnert ebenfalls an das des Methylkörpers. Alkoholische und ätherische Lösungen sind gelblich, die wässrige ist in der Kälte schwach, in der Wärme deutlich roth. Doch sind diese Farbenänderungen hier weniger deutlich, theils wegen der sehr geringen Wasserlöslichkeit, theils wegen der gelben Farbe des Phenylkörpers. Um so inten-

siver farbig werden die Lösungen durch Alkali; die hierdurch eintretende Violetfärbung ist so empfindlich, dass sie schon durch ein an Calciumbicarbonat reiches Brunnenwasser hervorgerufen wird und die Verwendung des Oxazolons als Indicator bei Titration von Alkalien und auch Bicarbonaten gestattet. Genaue quantitative, hier nicht anzuführende Versuche ergaben in der That befriedigende Resultate, aber doch auch keine Vorzüge vor dem viel leichter zugänglichen Methylorange.

Die Leitfähigkeitsversuche erwiesen, dass das Phenylderivat noch viel leichter als das Methylderivat in wässriger Lösung zu der offenen Säure aufgebrochen wird. Wegen seiner Schwerlöslichkeit liess sich die Leitfähigkeit nur bei $v = 512$ bestimmen. Die vollständige Lösung bei 0° trat erst nach einem Tag ein, und die Flüssigkeit enthielt nunmehr zu Folge ihres hohen Werthes $\mu_{512} = 125.1$ eine starke Säure, also Phenylglyoximcarbonsäure, $C_6H_5 \cdot C(N.OH) \cdot C(N.OH) \cdot COOH$.

Die Bestimmung des Anfangswerthes ist hier unmöglich, weil bis zur völligen Lösung des Oxazolons in reinem Wasser zu viel Zeit vergeht. Man kann diesem Uebelstande dadurch begegnen, dass man eine alkoholische Lösung in Wasser eingiesst und dieses Gemisch sofort misst; alsdann lässt sich ein rapides Zunehmen der Leitfähigkeit constatiren, so z. B. bei Mischung von 20 ccm Wasser und 1 ccm einer Lösung von 2 g Oxazon in 100 ccm Methylalkohol;

Zeit in Minuten . . .	0	1	5	10	15	20	12 Stunden.
Spec. Leitfähigk. $\times 10^4$	1.82	1.91	2.43	3.16	3.38	4.41	6.42

Es zeigte sich also in 20 Minuten ein Zuwachs von 142 pCt. oder von 7.1 pCt. pro Minute.

Das violette Kaliumsalz zeigt dagegen eine ganz constante und normale Leitfähigkeit. Es ergab sich bei 0°

v	32	64	128	256	512	1024
μ	46.6	47.4	49.1	50.0	50.6	51.2

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ bei 0° beträgt also 4.8 an Einheiten; da der entsprechende Werth für Chlorkalium 5.7 ist, so ist hierdurch die Abwesenheit von Hydrolyse bewiesen.

Violursäure (eigentlich Pseudoviolursäure).

Zur Darstellung der Violursäure empfehle ich folgende, bequeme und ergiebige Modification der Ceresole'schen umständlichen Methode¹⁾; 20g Alloxan (1 Mol.-Gew.) und 10g salzsaures Hydroxylamin ($1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) werden in 150 g Wasser gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten erhält man direct $12\frac{1}{2}$ g reine Violursäure in glänzenden, fast farblosen Krystallen und noch weitere 2 g durch vorsichtiges Eindunsten der Mutterlauge. Auch die reinste Säure löste

¹⁾ Diese Berichte 16, 1133.

sich im reinsten Leitfähigkeitswasser stets intensiv violett auf, was Wagner's¹⁾ Beobachtungen gegenüber Magnanini bestätigt. Ueber die besonders von J. Wagner genau untersuchten Salze ist nichts Wesentliches hier hinzuzufügen. Neu ist nur der aus dem grünlichen Silbersalz und Methyljodid in ätherischer Verdünnung nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, aber nur in geringer Ausbeute, erhaltene

Pseudo-Violursäuremethylester, $\text{OC} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{C} : \text{N} \cdot \text{OCH}_3$.

Derselbe wird von einem in erheblicher Menge gleichzeitig entstandenen Oele am besten durch Auskochen mit Ligroin befreit und kristallisiert daraus in kleinen, fast farblosen Blättchen; er zersetzt sich gegen 270° und löst sich in allen Lösungsmitteln, auch (obgleich schwierig) in Wasser und Alkalien, mit schwach gelblicher Farbe, die wie die Lösungen der Violursäure in Alkohol ohne jede Spur eines violetten Farbtones sind.

$\text{C}_5\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_4$. Ber. C 35.2, H 2.9.

Gef. » 35.3, » 3.3.

Beim Verhalten der Violursäure in wässriger Lösung ist bisher übersehen worden, dass diese violette Lösung ihre Farbenintensität mit der Temperatur verändert, was freilich nur bei ziemlicher Verdünnung wahrzunehmen ist. Sehr deutlich zeigt sich z. B. das Phänomen, wenn man zwei gleiche Kolben mit derselben Lösung von Violursäure in Wasser ($v = 32$) anfüllt und den einen erwärmt, den andern abkühlt, wobei der Inhalt des ersteren dunkler, der des letzteren schwächer violett wird. Dieses Phänomen lässt sich umkehren und beliebig oft wiederholen, und wird somit nicht etwa durch eine Auflösung von Alkali aus dem Glase, sondern durch die stark wechselnde, von der Temperatur abnorm beeinflusste Bildung der violetten Ionen bezw. Rückbildung der farblosen, undissociierten Pseudosäure verursacht. Mit Sicherheit zeigt sich dies durch die

Leitfähigkeitsbestimmungen von Violursäure bei $v = 32$ und durch Vergleich dieser Werthe mit denen der etwa ebenso starken Lävulinsäure mit normalen Temperaturcoefficienten.

Temperatur	Violursäure	Lävulinsäure
	$v = 32$	$v = 33.3$
0°	4.7	5.8
14.5°	7.8	8.3
25°	10.4	9.9
35.5°	13.3	11.5
54.1°	18.8	13.3.

¹⁾ Zeitschr. Phys. Chem. 12, 314.

Hieraus berechnen sich die folgenden Temperaturcoefficienten und zwar viel genauer und schärfer, als bei dem Methyloximidooxazon, weil die Violursäure nicht wie jenes in eine offene Carbonsäure verwandelt wird.

Temperatur-Coëfficienten (C).

	$C_{0^{\circ}-14.5^{\circ}}$	$C_{0^{\circ}-25^{\circ}}$	$C_{0^{\circ}-35.5^{\circ}}$	$C_{0^{\circ}-54.1^{\circ}}$
Violursäure	0.0456	0.0485	0.0516	0.0555
Lävulinsäure	0.0297	0.0293	0.0277	0.0249

Die Abnormität der Violursäure zeigt sich also erstens darin, dass ihre Temperaturcoefficienten absolut viel grösser sind, als die einer normalen Säure, zweitens darin, dass sie bei wachsenden Temperaturintervallen, also für steigende Temperatur, ebenfalls wachsen, während sie bei normalen Säuren kleiner werden.

Aus meinen, hier nicht wiedergegebenen Rechnungen ergeben sich nun mit Hilfe des Werthes von μ_{∞} bei $0^{\circ} = 221$, bei $25^{\circ} = 357$, bei $35.5^{\circ} = 414$ die folgenden Dissociationsconstanten der Violursäure (und Lävulinsäure, bei den drei verschiedenen Temperaturen:

Dissociations-Constanten (100 k).

Temperatur	Violursäure	Lävulinsäure
0°	0.00144	0.00211
25°	0.00278	0.00228
35.5°	0.00333	0.00229

Die Violursäure wird also mit steigender Temperatur sehr viel stärker, während die Lävulinsäure, wie die anderen normalen Säuren, eine mit der Temperatur wenig veränderliche, bei höheren Temperaturen fallende Constante zeigt. Hierbei werde nochmals hervorgehoben, dass diese Anomalien des elektrischen Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen parallel gehen mit der direct sichtbaren abnormen Veränderlichkeit der Farbenintensität der Violursäure-Lösungen mit der Temperatur.

268. J. Guinohard: Ueber einige Derivate des Succinylobernsteinsäureesters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. Mai.)

Die folgenden Versuche schliessen sich an die Untersuchungen von Hantzsch¹⁾ und seinen Schülern über die Gruppe des Succinylobernsteinsäureesters an, namentlich an die bei den Dichlor- und Dibromderivaten beobachteten eigenthümlichen Farbenänderungen unter verschiedenen äusseren Bedingungen, die schon damals im Zusammenhang mit intramolekularen Atomumlagerungen auf Desmotropie zurückgeführt worden sind im Sinne der Formeln:

$C_6(OH)_2X_2(COOR)_2$, Dihalogenhydrochinondicarbonsäureester (farblos).
 $C_6O_2X_2(COOR)_2H_2$, Dihalogenchinonhydrodicarbonsäureester (farbig).

Diese nur bei Dichlor- und Dibrom-Derivaten studirten Erscheinungen sollten auch auf die Jod- und Fluor-Derivate ausgedehnt werden; sie scheiterten zwar in der Fluorreihe, da alle Versuche zu deren Darstellung misslangen, ergaben aber in der Jodreihe das erwartete Resultat und zwar so, dass man den graduell verschiedenen Einfluss der drei Halogene auf die Stabilität der beiden Modificationen sehr deutlich erkennt.

Dijodhydrochinondicarbonsäureester, $C_6(OH)_2J_2(COOC_2H_5)_2$, entsteht aus dem nach Böniger dargestellten Dibromester und Jodkalium durch mehrstündiges Kochen der Lösung in gewöhnlichem (nicht absolutem) Alkohol, wobei man so lange erhitzt, bis eine mit Wasser ausgefällte Probe etwa bei 167° schmilzt. Der beim Erkalten grösstentheils ausgeschiedene, zum Theil mit Wasser aus der Mutterlange gefällte Ester wird durch Umkrystallisation aus heissem Benzol (nicht Alkohol) in blendend weissen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 167° erhalten, die sich unmittelbar darauf unter Jodausscheidung zersetzen. Die zahlreichen, sorgfältig ausgeführten Analysen ergaben in Folge Ueberganges von Jod in die Absorptionsapparate stets etwas zu hohe Werthe.

$C_{12}H_{12}O_6J_2$. Ber. C 28.5, H 2.4, J 50.1.
 Gef. » 29.0, 29.4, 29.3, » 2.7, 2.6, 2.9, » 49.8.

Der einmal farblos erhaltene Ester krystallisirt aus allen Lösungsmitteln in weissen Nadeln; dagegen sind die Lösungen in Benzol, Aether und Chloroform intensiv grün; fast farblos ist nur die alkoholische Lösung bei tiefer Temperatur (in Kältemischung), allein sie färbt sich schon bei gelindem Erwärmen intensiv grüngelb,

¹⁾ Diese Berichte 21, 1754. Zeckendorf, diese Berichte 20, 1308, 2796. Böniger, diese Berichte 21, 1758.

um beim Erkalten ihre Farbe wieder fast zu verlieren. Intensiv grün ist auch der geschmolzene Ester, ehe er sich unter Ausstossung des violetten Joddampfes zersetzt.

Diese Farbenänderungen des Dijodesters lassen sich auch unter denselben Bedingungen bei den analogen Dichlor- und Dibrom-Estern nachweisen, was im Wesentlichen schon bekannt war. Doch ist bei diesen Estern die Farbe ihrer alkoholischen Lösung schwächer, und die Aenderung der Farbenintensität mit der Temperatur weniger hervortretend. Es werde auch daran erinnert, dass die Farblosigkeit der alkoholischen Lösung im Gegensatz zu den übrigen farbigen Lösungen darauf zurückzuführen ist, dass mit Alkohol ein (beim Dichlor-ester auch isolirtes) Alkoholat¹⁾ entsteht, das beim Erwärmen in seine Componenten zerfällt und den Uebergang von dem farblosen Hydrochinontypus zu dem durch die grüne Farbe charakterisirten Chinontypus bedingt.

Versuche zur Darstellung der Dijodhydrochinoncarbonsäure scheiterten daran, dass bei dieser Verseifung stets auch gleichzeitig (auscheinend sogar zuerst) das sehr locker haftende Jod aus dem Molekül entfernt wurde.

Dagegen erhält man durch Oxydation, am besten durch concentrirte Salpetersäure in alkoholischer Lösung, sehr glatt den

Dijodchinondicarbonsäureester, $C_8O_2J_2(COOC_2H_5)_2$.

Derselbe scheidet sich hierbei sofort rein in kleinen, orangefarbenen Nadeln aus, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen und schwer in Aether und Alkohol, leicht in Benzol löslich sind.

$C_{12}O_6H_{10}J_2$. Ber. C 28.6, H 2.0.
Gef. » 29.6, » 2.3.

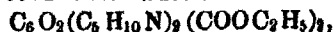
Im Uebrigen verhält sich das Dijodderivat genau wie die Dichlor- und Dibrom-Ester. Nebenbei sei hier bemerkt, dass sich auch letzterer aus dem Dibromhydrochinonester weit bequemer, als nach der bisherigen Methode, d. i. durch Oxydation mit Brom im Sonnenlicht, nach dem oben angegebenen Oxydationsverfahren durch Salpetersäure darstellen lässt und in reinem Zustande nicht bei 221° (Böniger), sondern bei $225-226^\circ$ schmilzt.

Die Dihalogenchinondicarbonsäureester gehen mit Ammoniak (und Aminen) in Diamidochinondicarbonsäureester²⁾ über. Von den hierher gehörigen Verbindungen habe ich einige neu dargestellt.

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 21, 1758.

²⁾ Zeckendorf l. c.

Dipiperidochinondicarbonsäureester,



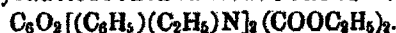
entsteht sowohl aus dem Dichlorester als auch aus dem Dijodester durch Digestion mit 4 Mol.-Gew. freiem Piperidin (oder zweckmäßiger mit 2 Mol.-Gew. Piperidin und 2 Mol.-Gew. Natron).



Die Verbindung bildet prachtvoll dunkelvioletten Krystalle vom Schmp. 148°, ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Wasser, nicht fähig, mit Säuren Salze zu bilden, und wird von Natron unter Abspaltung von Piperidin in Dioxychinondicarbonsäureester und durch Reduction in Tetraoxyterephthalsäureester verwandelt.

Mittels Monoäthylanilin und Dichlorchinonester erhält man sehr glatt

Aethylanilidochinondicarbonsäureester,



Derselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, rothviolette Nadeln vom Schmp. 182°.

Die Versuche zur Darstellung von Fluorderivaten durch Einwirkung von Fluorsilber auf die erwähnten Chlor-, Brom- und Jod-Ester scheiterten daran, dass höchstens eine Oxydation bezw. Versmierung erfolgte. Die Versuche, mittels Diazotirung Fluorderivate und auch Cyänderivate zu erhalten, waren ebenfalls erfolglos.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Dibromhydrochinondicarbonsäureester entsteht ein gelbes Additionsproduct, der Gewichtszunahme nach wahrscheinlich von 1 Mol. Ester + 2 Mol. Zinkäthyl, das mit Wasser oder Säuren den ursprünglichen Ester regenerirt; dagegen wurde der Dichlorchinonester durch Zinkäthyl in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Oel verwandelt, dessen nähere Untersuchung vorbehalten bleibt.

264. P. Petrenko-Kritschenko und S. Rosenzweig:
Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen.

[Erste Mittheilung.]

(Eingeg. am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Bei der Untersuchung der Oxime der Hydropyronverbindungen sind wir auf eine sehr interessante Thatsache gestossen. Die von uns erhaltenen Oxime besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, sich mit mehreren Substanzen direct zu verbinden. Die Fähigkeit der Oxime zur directen Verbindung bietet keine Neuigkeit dar. Nach V. Meyer und Auwers vereinigen sich das Benziloxim und das

Benzildioxim mit Alkohol und Benzol¹⁾. Auch ist es schon seit längerer Zeit bekannt, dass mehrere Oxime sich mit anorganischen

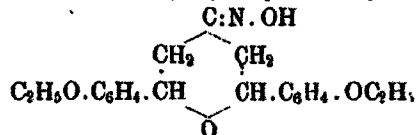
Säuren vereinigen und Salze folgender Structur bilden: $>C:N \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \\ \text{X} \end{matrix}$.

Goldschmidt zeigte, dass Oxime sich mit Phenylisocyanat zu $>C:N.O.CO.NH.C_6H_5$ vereinigen²⁾; er hat auch bewiesen, dass die Stickstoff-Aether einiger Oxime sich mit Wasser, Jodnatrium und Phenylisocyanat verbinden³⁾. Nach Wallach krystallisiren einige Oxime mit Wasser⁴⁾. Endlich erwähnen wir Miller's Arbeit, in welcher gezeigt wurde, dass einige Oxime Blausäure anlagern und in

$>C \begin{matrix} \text{N} < \text{H} \\ \text{CN} < \text{OH} \end{matrix}$ übergehen⁵⁾. Es ist leicht daraus zu ersehen, dass die Anlagerungsproducte der Oxime sich durch ihre besonders mannichfaltige Structur auszeichnen.

Unsere Versuche zeigten, dass diese Anlagerungsfähigkeit im Falle der Hydropyronoxime sich ausserordentlich vergrößert. Einige Hydropyronoxime können die Vertreter fast aller Klassen der organischen Verbindungen anlagern, indem sich nach ihrem chemischen Charakter ähnliche und wenig beständige Producte bilden; bei anderen tritt diese Fähigkeit weniger hervor.

Oxim des *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrons,



Zur Alkohollösung des *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrons⁶⁾ wurde ein kleiner Ueberschuss der Wasser-Alkohol-Lösung des freien Hydroxylamins zugefügt und das Gemisch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt; beim Erkalten fallen farblose Krystalle der Alkoholverbindung des Oxims, $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_6O$ aus. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in heissem Alkohol; beim raschen Erwärmen (der Apparat bei dieser Bestimmung und bei allen folgenden muss voraus bis zu 80° erwärmt sein) schmilzt der Körper unbestimmt, mit völliger Zersetzung gegen 109°. Die Verbindung ist ziemlich beständig, aber bei 100° verliert sie leicht ihren Alkohol.

$C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_6O$. Ber. C 68.8, H 7.7, N 3.5, C_2H_6O 11.4.
Gef. » 68.2, » 7.6, » 3.9, » 11.4.

¹⁾ Diese Berichte 22, 540, 710.

²⁾ Diese Berichte 22, 3101 und 23, 2163.

³⁾ Diese Berichte 23, 2748; 24, 2808 und 2814; 25, 2573.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 279, 386.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 1545.

⁶⁾ Diese Berichte 32, 811.

Das getrocknete Product schmilzt bei 133° und ist reines Oxim; dieselben Eigenschaften besitzt das Oxim, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

$C_{21}H_{25}O_4N$. Ber. C 70.9, H 7.0, N 3.9.
Gef. » 70.7, » 7.3, » 4.2.

Bei der Krystallisation des getrockneten Oxims aus Essigsäure, in welcher es ziemlich leicht löslich ist, fallen Krystalle: $C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$ aus. Das Product schmilzt unbestimmt und bei 109° tritt völlige Schmelzung ein.

$C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$. Ber. C 66.4, H 6.9.
Gef. » 65.8, » 6.8.

Die Essigsäure kann durch Trocknen entfernt, auch in Alkohol-lösung titirt werden.

$C_{21}H_{25}O_4N + C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 14.4. Gef. 14.4, 14.8.

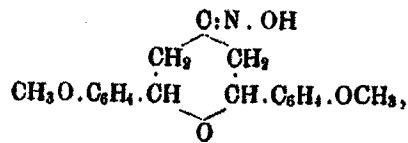
Bei Krystallisation aus Pyridin, in welchem das Oxim sehr leicht löslich ist, erhält man kleine Krystalle der Substanz $C_{21}H_{25}O_4N + C_5H_5N$ mit unbestimmtem Schmelzpunkt gegen 85°.

$C_{21}H_{25}O_4N + C_5H_5N$. Ber. N 6.4, C_5H_5N 18.2.
Gef. » 6.2, » 18.6.

Nachdem wir uns überzeugt hatten, dass das Trocknen zu Resultaten führt, welche mit der Analyse vollkommen übereinstimmen, haben wir uns in mehreren Fällen nur auf diese eine Methode beschränkt.

Bei Krystallisation aus Methylaldehyd: $C_{21}H_{25}O_4N$

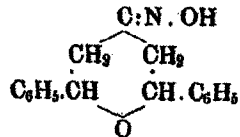
Andere Hydropyrone geben unter den beschriebenen Bedingungen nicht weniger leicht Oxime. Aus *o*-Dimethoxydiphenyltetrahydropyron¹⁾ erhielten wir ein Oxim,



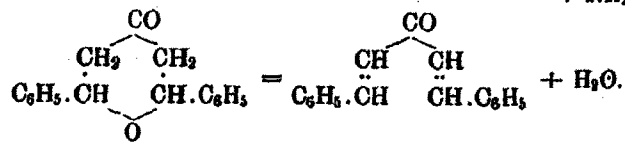
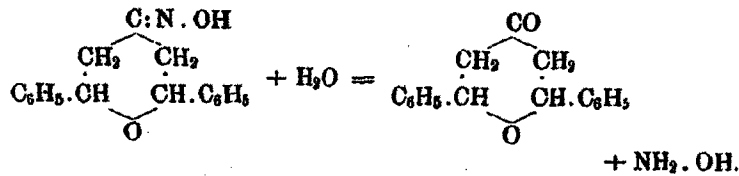
vom Schmp. 202°; dieses Oxim ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol.

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Ber. C 69.7, H 6.4, N 4.2.
Gef. » 69.2, » 6.3, » 4.4.

Aus Diphenyltetrahydropyron²⁾ erhielten wir das Oxim



vom Schmp. 154°; dieses Oxim ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Kochen mit Salzsäure in Alkohollösung geht es in Dibenzalaceton über.



Die Analyse des Oxims hat Folgendes ergeben:

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 76.4, H 6.3, N 5.2.
Gef. » 76.4, » 6.4, » 5.1.

Beide Oxime besitzen Anlagerungsfähigkeit; die Untersuchung wird fortgesetzt.

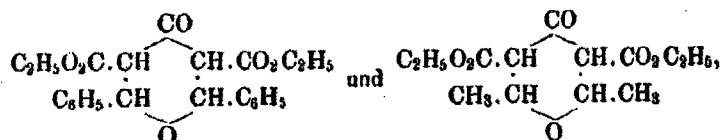
Aus dem Vorgehenden ist zu ersehen, wie leicht die Hydro-

pyrone, $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \quad \text{CH.C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, entsprechende Oxime geben. Wenn man den

¹⁾ Diese Berichte 32, 311.

²⁾ Diese Berichte 30, 2302.

Oximierungsversuchen jedoch Hydropyrone mit Substituenten zu beiden Seiten des Carbonyls, z. B.



unterwirft, so ergibt sich, dass unter denselben Bedingungen, bei welchen die Hydropyrone ohne Substituenten leicht in Oxime übergehen, keine Oxime entstehen, vielmehr die Hydropyrone in unverändertem Zustande zurückerhalten werden.

So constatirt man in der Gruppe der Hydropyrone dieselbe hemmende Wirkung der Substitution, wie auch in mehreren anderen Fällen.

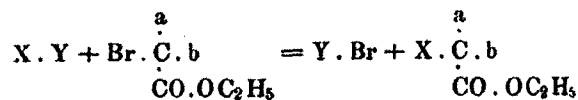
Odessa, Universität.

265. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXXVI. Natriummethylat und α -Bromfettsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

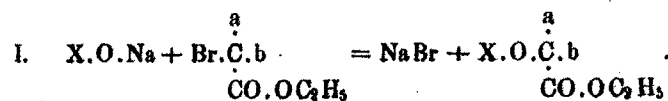
Die seither von mir gewonnenen Erfahrungen über den Verkettungsverlauf haben die Verwendung der α -Bromfettsäureester als sehr geeignet erscheinen lassen, um den Einfluss der in diesen Componenten enthaltenen Radicale a und b auf den quantitativen Verlauf der Prozesse zu erforschen:



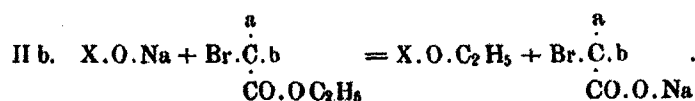
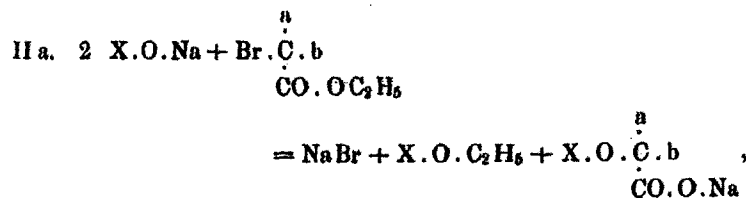
Sowohl für den Fall, dass X sich mittels Kohlenstoff an der Verkettung beteiligt, als für die zuletzt¹⁾ beschriebene Gruppe von Reactionen, bei denen das Bindeglied Stickstoff war, haben sich zahlreiche Beispiele ergeben, die deutlich den Einfluss des »räumlichen Factors« im Sinne meiner dynamischen Hypothese her-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3025.

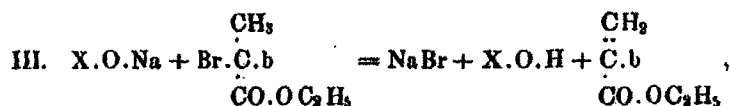
vortreten liessen. Nunmehr bin ich, wie früher¹⁾ angekündigt, zu dem Studium jener Combinationen übergegangen, bei denen das Bindeglied Sauerstoff ist und zwar wurden in erster Linie Natrium-Alkoholate und -Phenolate studirt:



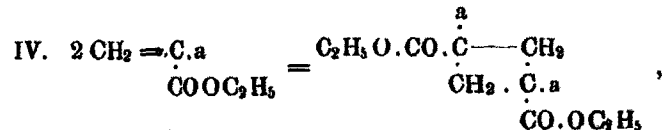
Neben diesem Schema I, das den »normalen Verlauf« der Verkettung bedeuten möge, war eine verseifende Wirkung der Natrium-Verbindung zu berücksichtigen:



Das Natrium-Alkylat bzw. -Phenolat konnte ferner, falls sich der Verkettung nach dem Schema I Schwierigkeiten entgegenstellen würden, zu der »Ausweich-Reaction«,



Veranlassung geben, d. h. es waren unter Umständen die sub III formulirten ungesättigten Ester oder deren Additionsproducte²⁾:



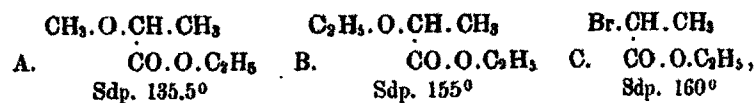
bezw. ihre Polymeren, z. B. Polymethakrylsäureester, zu erwarten. Letztere, als nicht unzersetzt destillirbar, konnten stets mit grösster Leichtigkeit erkannt werden. Die Ringkörper (IV) sieden wesentlich

¹⁾ l. c. 3033.

²⁾ Vgl. W. Markownikoff und A. Krastownikoff, Ann. d. Chem. 208, 333.

höher, als die Ausgangsmaterialien und die sub I aufgeführten Alkyl-oxylfettsäureester, die ungesättigten Ester (III) endlich am niedrigsten von allen in Betracht kommenden Umsetzungsproducten. Da eine quantitative Trennung der letzteren ausgeschlossen war, so ergab sich auch für diese Gruppe von Reactionen folgende Methode: Erstens musste das mit dem Natrium in Reaction getretene Brom bestimmt werden, zweitens, für den Fall, dass keine Neutralisation erzielt war, musste das unangegriffene Alkylat zurücktitrirt werden. Die Differenz zwischen dem angewandten und der Summe der nach der Reaction in der eben beschriebenen Weise ermittelten Alkaliantheile war auf den Verseifungsprocess (II) zu schlagen.

Die Bestimmung des erhaltenen »Rohesters« und die möglichst quantitativ durchgeführte Rectification derselben gab schliesslich mit Hilfe der aus der Fractionsmenge in der früher ¹⁾ beschriebenen Weise construirten Fractionscurven das Bild, welches dem »Normaltypus« entsprach bzw. die Abweichungen von demselben illustrierte. Für den »Normaltypus« der beiden Verkettungsproducte A und B,



musste das Curven-Maximum zwischen diesen Siedegrenzen und denen des Brompropionesters (C) liegen. Dies war auch der Fall; »Ausweichproducte« hätten sich durch »Theilmaxima« im Vorlauf oder Nachlauf, bezw. durch grösseren Destillationsrückstand verrathen.

Schliesslich ist noch darauf hinzuweisen, dass die Natriumalkylate meist in indifferenten Lösungsmitteln fein suspendirt, (Ligroin, Sdp. 65—70°), in einzelnen Fällen ausserdem in dem ihnen entsprechenden überschüssigen Alkohol gelöst zur Reaction kamen, um im letzteren Fall den Einfluss des Lösungsmittels auf den Verlauf der Reaction kennen zu lernen.

Ich beschreibe zunächst einige Versuche, die angestellt wurden, um den Einfluss der Temperatur und der Zeit auf die Umsetzung aufzuklären.

Je 9.05 g α -Brompropionsäureäthylester (2 Mol.-Gew.) wurden zu den in 25 ccm Ligroin (Sdp. 65—70°) fein suspendirten Alkylaten gegeben und bei der unten angegebenen Temperatur verschieden lange Zeit geschüttelt. Sodann wurde mit $\frac{1}{10}$ -Normallösungen von Salpetersäure das überschüssige Alkylat, von Silbernitrat das Bromnatrium bestimmt. Der Rest des Natriums ergibt die als organisches Salz (Verseifungsproduct) vorhandene Menge:

¹⁾ Diese Berichte 29, 983.

Bei 25°.

	Natriumalkylat	g	Procente NaBr			Procente Alkylat			Procente X.CO.O.Na		
			15'	30'	60'	15'	30'	60'	15'	30'	60'
1.	Methyl	1.85	88	80	80	8	6	7	9	14	13
2.	Aethyl	1.70	80	79	78	6	6	6	14	15	16
3.	Propyl	2.05	68	69	71	16	12	10	21	19	19
4.	Butyl	2.40	72	—	70	10	—	10	18	—	20
5.	Isobutyl	2.40	78	79	—	8	12	—	18	9	—
6.	Tertiärbutyl	2.40	55	—	—	16	—	—	30	—	—

Bei 0°.

7.	Aethyl	1.70	75	73	—	11	15	—	13	12	—
8.	Isobutyl	2.40	72	66	—	13	23	—	15	13	—

Die Versuchsfelder müssen nach vielfachen Wiederholungen dieser und später zu beschreibender Versuche auf ungefähr 5—6 pCt. veranschlagt werden. Die Tabelle zeigt, dass der zeitliche Verlauf kein besonders charakteristisches Bild giebt, dass ferner auch der Unterschied zwischen 0° und 25° sich nicht besonders stark äussert. Es wurde daher bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen je eine Stunde in Ligroïnsuspension am Kühler gekocht, sodann, falls nicht neutrale Reaction eingetreten war (Phenolphthaleïn), mit $\frac{n}{10}$ -

Salpetersäure übersäuert, in einem Theil mit $\frac{n}{10}$ -Kalilösung zurücktritt, sodann das unangegriffene Alkylat ermittelt, in einem anderen Theil das Bromnatrium mit $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung bestimmt und in einem dritten Theil der wässrigen Lösung der durch Aufkochen mit überschüssigem Kalihydrat resultirende Bromz wachs titrimetrisch ermittelt. Dieser entspricht dem verseiften Bromfett säure ester (obige Gleichung II b). Die Menge des als Salz der Verkettungssäure bzw. ungesättigten Säure (Gleichung II a) vorhandenen Natriums berechnet sich aus der Differenz gegenüber dem angewandten.

Natriummethylat.

Als 4.6 g Metall in 50 g Methylalkohol aufgelöst und sodann 2—3 Stunden im Vacuum auf 170° erhitzt wurden, entsprach das Gewicht des Kolbeninhalts der berechneten Menge Methylat. Eine Probetitration mit $\frac{n}{10}$ -Salpetersäure ergab ferner den theoretisch verlangten Na-Gehalt.

Das Natriummethylat wurde unter Luftabschluss fein gepulvert und in verschlossenen Flaschen abgewogen. Die Tabelle enthält die dem abgewogenen Natriummethylat entsprechende Menge metallisches Natrium.

	Verwendet		Natrium erhalten in Procenten als:			
	Mol.	g Na	Na Br	Na. O. CH ₃	Na. O. CO (a, b) CBr	NaO. CO CH ₃ . O. C(a, b)
α-Brompropion- säureester . .	1	1.2118	89	0	1	10
	2	1.181	89	0	1	10
α-Brombutter- säureester . .	1	1.15	84	1	0	15
	2	1.15	88	1	0	11
α-Bromisobutter- säureester . .	1	1.215	84	1	0	15
	2	1.192	85	1	0	14
α-Bromisovale- riansäureester.	1	1.239	80	1	1	18
	2	1.269	80	2.5	5	12.5

Wie man sieht, ist es bei Natriummethylat ziemlich gleichgültig, ob der Bromfettsäureester in molekularer oder doppeltmolekularer Menge wirkt. Auch die Verseifungszahlen zeigen geringe Unterschiede, ebenso die Verkettungszahlen (Na Br); immerhin ist zu erkennen, dass nach einstündigem Kochen der α-Bromisovaleriansäureester in Bezug auf die Verkettung sich etwas abweichend verhält. Zur Controlle wurde in der Ligrolnösung das Brom des nicht in Reaction getretenen α-Bromfettsäureesters nach dem Aufkochen mit Kalihydratlösung titrimetrisch ermittelt. Es ergiebt sich nach Hinzuzählung des aus der obigen Tabelle ausgerechneten Broms (vom Bromnatrium und bromfettsauren Natrium), dass Uebereinstimmung mit dem angewandten Brom (1 Mol.-Gewicht Bromfettsäureester) besteht, mithin nichts der quantitativen Bestimmung entgangen war.

g Brom gefunden in:

	Na Br	NaO.CO.C.Br (a, b)	C ₂ H ₅ O.CO.C.Br (a, b)	Summe	An- gewendet
α-Brompropionester	3.76	0.04	0.608	4.408	4.419
α-Brombutterester	3.35	—	0.704	4.054	4.126
α-Bromisobutter- ester	3.56	—	0.72	4.28	4.307
α-Bromisovalerian- ester	3.54	0.22	0.80	4.56	4.596

Zur Gewinnung der Fractionstabellen mussten naturgemäss grössere Mengen verwandt werden. Zur Erzielung der höchstmöglichen Ausbeute wurde hier bis zum Eintritt neutraler Reaction gekocht, wozu die in der folgenden Tabelle angegebenen Zeiten (Colonne I)

genügte. Es kamen zur Einwirkung je 10.8 g Natriummethylat, in 70 ccm Ligroin suspendirt. Der Bromfettsäureester (2 Mol.-Gew.) wurde durch das Rohr des Rückflusskühlers in feinem Strahl einfließen gelassen und nach Beendigung der freiwilligen, meist am Aufwallen leicht erkennbaren Reaction im Wasserbad gekocht. Als neutrale Reaction eingetreten war, wurde das erkaltete Reaktionsgemisch unter Zuhilfenahme von absolutem Aether filtrirt. Der Rückstand wurde nach dem Trocknen gewogen (Colonne II). Er bestand aus Bromnatrium und organischem Natriumsalz. Die directe Bestimmung des Bromgehaltes ergab die in Colonne III aufgeführten Procente. Die Berechnung der Umsetzung aus den Werthen der Colonnen II und III führte zu ähnlichen Zahlen, wie bei den oben mitgetheilten Versuchen. Die manchmal auftretende, grössere Differenz erklärt sich daraus, dass die Salze (Colonne II) sich natürlich nicht ganz ohne Zersetzung an der Luft trocknen liessen. — Ausser den oben aufgeführten Estern wurde hier auch der Bromessigsäureäthylester angewendet, der sich indess den höheren Homologen vollständig anschloss.

Die ätherischen Ligroinfiltrate wurden zunächst im Wasserbad von den Lösungsmitteln befreit, dann als »Rohöl« gewogen und schliesslich einer fractionirten Destillation unterworfen.

Theorie:	I. Zeit	II.	III.	IV.	Fractions-Tabelle
		20.6	77.7	100	
α-Bromessigsäure-äthylester	20'	20.8	69.2	90	a
		19.76	69.8	86.2	b
Brompropionsäure-äthylester	30'	20.22	68.05	86.1	c
		20.70	69.98	90.5	d
Brombuttersäure-äthylester	30'	19.9	69.85	84.7	e
		21.7	69.72	94.5	f
Bromisobuttersäure-äthylester	45'	21.7	66.66	90.4	g
		21.1	67.32	88.7	h
		20.76	66.99	86.2	i
Bromisovaleriansäureäthylester	60'	21.2	66.40	88.5	k
		21.8	67.20	91.6	l

Nach den obigen Darlegungen mussten die Hauptfractionen aus einem Gemisch der Methoxyfettsäureester und der nicht in Reaction getretenen α-Bromfettsäureester bestehen, deren Trennung nicht möglich war. Die folgenden Bestimmungen des Bromgehalts zeigen, dass in der That die betreffenden Fractionen einen niedrigeren Bromgehalt, als das Ausgangsmaterial aufwiesen.

Fractionen:	Proc. Br	Proc. Br	Proc. Br	statt Proc. Br
150—155°	a) 37.3	b) 32.0	—	47.8
165—170°	c) 29.8	—	—	44.2
155—160°	e) 21.8	f) 23.5	—	41.0
170—175°	g) 28.5	h) 28.0	i) 29.0	41.0
175—180°	k) 24.7	—	—	38.8
	l) 29.8	—	—	38.8

Die destillirbaren Antheile vertheilen sich folgendermaassen auf die einzelnen Siedeintervalle:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l
mm	743	763	751	766	750	756	764	764	787	765	765
100—105°	1.06	0.88	3.55	1.87	1.40	1.55	1.19	1.60	2.05	1.02	1.17
105—110°	1.19	0.81	2.88	1.42	1.39	1.56	1.02	1.47	1.78	1.07	1.18
110—115°	1.72	0.82	2.84	1.16	1.58	1.59	1.20	1.53	2.20	1.15	1.25
115—120°	0.84	0.60	2.41	1.86	1.48	1.63	1.17	1.56	1.15	1.06	1.00
120—125°	0.82	0.81	1.54	1.47	1.24	1.31	1.15	1.31	1.26	0.81	1.17
125—130°	0.97	0.60	1.59	1.50	1.04	1.05	1.10	1.22	0.98	1.00	0.89
130—135°	1.24	0.75	1.70	1.70	1.11	0.99	0.95	1.24	1.48	0.87	0.97
135—140°	1.17	0.95	2.02	1.40	0.91	1.04	1.69	1.39	1.65	1.11	1.97
140—145°	1.00	1.66	3.13	3.64	1.00	1.10	1.61	1.89	2.58	0.89	1.10
145—150°	12.49	6.32	6.19	8.30	1.84	1.12	4.24	4.04	5.20	1.05	1.15
150—155°	17.80	23.24	22.30	25.31	2.60	1.80	11.90	10.66	14.14	1.56	1.55
155—160°	2.78	3.41	4.37	4.65	3.86	3.69	14.91	14.87	13.94	2.17	2.20
160—165°	0.72	0.27	0.58	1.65	16.67	13.02	3.77	3.25	3.25	2.96	2.68
165—170°	0.80	0.72	0.67	—	18.78	23.35	0.89	—	0.77	7.58	6.78
170—175°	1.05	0.50	—	—	5.36	7.16	—	—	—	12.64	10.32
175—180°	—	3.94	—	—	1.17	1.63	—	—	—	12.06	14.57
180—185°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.65	8.32
185—190°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.25	2.21
Summa	45.65	45.28	55.61	55.40	60.93	63.59	46.79	46.03	52.43	60.90	59.47
Rückstand	3.39	4.41	2.3	3.2	2.82	3.30	3.69	4.2	2.52	2.8	2.88
Verlust	2.88	2.71	1.18	0.94	2.70	1.85	0.91	1.37	3.40	1.82	3.64
Rohöl	51.92	53.40	59.09	59.54	66.45	68.74	51.39	51.60	58.85	65.52	65.99
Theorie	59.70	59.70	64.2	64.21	70.20	70.20	70.2	70.2	70.2	74.2	74.2
Differenz	7.87	6.30	4.11	4.86	3.75	1.46	18.81	18.60	11.85	8.68	8.21

Die aus den Fractionstabellen construirtbaren Curven zeigten das erwartete Bild: je ein ausgeprägtes Maximum, bezw. zwei dicht auf einander folgende Maximalpunkte. Weder deutet ein nennenswerther Vorlauf auf die Bildung von ungesättigtem Ester, noch finden sich solche in polymerer Form in den Rückständen. Letztere sowohl, als die »Verluste« bewegen sich durchaus in den normalen Grenzen. Die »Differenzen« der Rohöle gegenüber der Theorie sind auf die beim Filtriren unvermeidlichen Verluste zurückzuführen. Sie sind verhältnissmässig gross beim α -Bromisobuttersäureester, von dessen Reactionsproduct mithin mehr, als bei den anderen Estern im »Salz«

als schwer auswaschbar zurückgeblieben sein muss. Analoge Versuche stimmen, wie die obige Tabelle zeigt, in genügender Weise untereinander überein, sodass sich auch hier, wie bei den früher beschriebenen Verkettungen des Malonesters, Acetessigesters und der aromatischen Basen, die angewandte Methode zur Illustration des Verkettungsverlaufs als brauchbar erwiesen hat.

Die Herren Dr. E. Bernhard und stud. Dsenne haben mich bei den obigen Versuchen auf das Beste unterstützt.

266. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXXVII. Natriumäthylat und Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In derselben Weise, wie in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben, wurden zunächst die Umsetzungen von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (13.6 g) im trocknen Zustand in Ligroïnsuspension mit den fünf α -Bromfettsäureestern (2 Mol.-Gew.) quantitativ durchgeführt. Die Procentzahlen des Bromaustritts waren nach Eintritt neutraler Reaction die folgenden (Versuche des Hrn. stud. v. Schilling):

I. α -Bromessigester	(30 Minuten)	a) 92.18 pCt.	b) 88.06 pCt.
II. α -Brompropionester	(30 ")	a) 75.71 " b) 78.20 "	
III. α -Brombutterester	(60 ")	a) 81.57 " b) 85.47 "	
IV. α -Bromisobutterester	(90 ")	a) 73.05 " b) 78.34 "	
V. α -Bromisovalerianester	(160 ")	a) 88.45 " b) 87.37 "	

Das erreichbare Maximum liegt hier im Allgemeinen etwas tiefer (73—92 pCt.), als bei Natriumäthylat (85—95 pCt.), ebenso war zur Erzielung neutraler Reaction längeres Erhitzen erforderlich. Wie die Umsetzungsahlen der Controllversuche genügende Uebereinstimmung zeigen, so war diese auch bei dem Vergleich der entsprechenden Fractionsmengen zu ersehen. Ich beschränke mich daher in der folgenden Tabelle auf die Angabe je eines Destillationsresultates und füge als Illustration für den Verlauf bei Verwendung nur eines Mol.-Gew. Bromfettsäureester die erhaltenen Mengen hinzu.

Brombestimmungen einzelner Fractionen ergaben folgende Zahlen:

Ausgangsmaterial		
I. Sdp. 155—160° (2 Mol.)	36.78 pCt.	47.89 pCt.
II. " 155—160° (2 ")	34.45 " b)	44.20 " "
III. " 170—175° (2 ")	32.08 " "	41.02 " "
IV. " 155—160° (2 ")	32.08 " "	41.02 " "
" 155—160° (1 ")	10.19 " "	41.02 " "
" 160—165° (1 ")	10.99 " "	41.02 " "
V. " 175—180° (2 ")	22.43 " "	38.30 " "
" 180—185° (2 ")	30.85 " "	38.30 " "
" 170—175° (1 ")	15.12 " "	38.30 " "

Wie beim Methylat traten also auch hier als Hauptfraktionen Gemische der Verkettungsproducte mit dem Ausgangsester auf.

Mol.	I		II		III		IV		V	
	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1
mm	744	759	758	762	763	763	761	765	770	770
100-105°	0.52	0.85	1.29	0.85	1.12	0.56	1.31	1.17	0.96	0.88
105-110°	0.34	0.58	0.97	0.71	1.16	0.65	1.05	0.80	0.82	0.78
110-115°	0.32	0.44	0.94	0.54	0.99	0.48	1.06	0.76	1.01	0.77
115-120°	0.21	0.32	0.94	0.62	1.08	0.53	1.20	1.06	0.95	0.69
120-125°	0.47	0.32	1.01	0.64	1.12	0.41	0.96	1.05	0.81	0.76
125-130°	0.24	0.22	0.97	0.41	1.00	0.40	1.12	0.93	0.92	0.73
130-135°	0.18	0.14	1.19	0.56	0.82	0.18	1.10	1.03	0.79	0.54
135-140°	0.21	0.36	1.24	0.47	0.79	0.28	1.32	1.36	0.62	0.58
140-145°	0.33	0.10	1.60	0.87	0.82	0.41	1.53	1.26	0.50	0.75
145-150°	0.60	0.59	3.25	1.40	1.19	0.20	2.29	1.73	0.64	0.73
150-155°	5.51	6.55	10.24	9.80	1.50	0.80	3.65	3.34	0.84	0.68
155-160°	28.54	2.60	34.45	1.51	1.86	0.63	14.00	3.62	1.04	0.82
160-165°	1.81	—	1.36	—	2.35	2.00	12.35	3.50	0.98	1.82
165-170°	1.11	—	—	—	9.79	6.94	2.00	1.56	2.28	2.22
170-175°	—	—	—	—	33.99	1.54	—	—	5.66	5.34
175-180°	—	—	—	—	1.21	—	—	—	10.37	2.42
180-185°	—	—	—	—	—	—	—	—	17.74	3.05
185-190°	—	—	—	—	—	—	—	—	4.76	0.88
Summa	35.39	13.02	59.45	18.38	61.29	15.56	44.94	22.17	42.69	24.39
Rückstand	3.47	2.32	2.47	1.50	3.75	2.30	2.12	2.17	2.68	2.31
Verlust	1.67	5.00	1.33	1.34	3.73	1.83	2.98	1.47	0.25	0.44
Rohöl	40.53	20.34	63.25	21.72	68.77	19.69	50.04	25.81	55.62	27.14
Theorie	63.00	28.00	67.00	30.00	73.00	33.30	73.00	33.00	77.00	35.00
Differenz	22.47	7.66	3.75	8.38	4.23	13.61	22.96	7.19	21.38	7.86

Die bisweilen zu Tage tretenden grösseren Abweichungen zwischen »Rohöl gefunden und berechnet« sind zumeist darauf zurückzuführen, dass die Trennung der Ester von dem Bromnatrium und dem organischen Natriumsalz nicht ganz quantitativ durchführbar war.

Die Fractionscurven, auf deren Wiedergabe ich hier verzichte, zeigten ganz analogen Verlauf in Bezug auf die fünf Bromfettsäureester und ähneln vollständig den für die Verkettung mit Natriummethylat erhaltenen: keine Zersplitterung in Nebenfraktionen, kein Vorlauf. Auch die Ziffern für »Rückstände«, »Verluste« bewegen sich in den normalen Grenzen. Nur die Differenzen zwischen »Theorie« und »Rohöl« zeigen grössere Schwankungen; insbesondere wird offenbar der Bromessig-, Bromisobutter- und Bromisovalerian-Ester von den gebildeten organischen Natriumsalzen stärker zurückgehalten und entgeht so besonders bei der Anwendung von 2 Mol.-Gew. Bromfettsäureester manchmal dem Auswaschen. Dies dadurch auszugleichen, dass man mehr Waschmittel (Aether) nimmt, erscheint unzulässig, da die Brom-

fettsäureester mit Aetherdämpfen theilweise flüchtig sind und daher stets mit derselben Menge Aether operirt werden musste.

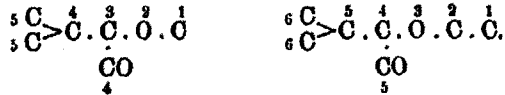
Das Verhältniss zwischen den einzelnen Umsetzungsproducten wurde in der in der vorigen Abhandlung für Natriummethylat genau beschriebenen Weise ermittelt und lieferte die in den folgenden Tabellen enthaltenen Werthe nach einstündigem Kochen in Ligroin-suspension.

	Verwendet:		Erhalten in Procenten:			
	Mol.	g Na	NaBr	NaO C ₂ H ₅	NaO.CO (a, b) CBr	NaO.CO C ₂ H ₅ O.C(a,b)
α -Brompropion-säureester	1	1.218	87	0	0	13
α -Brombutter-säureester	1 2	1.205 1.198	84 83	1 0	0 0	15 17
α -Bromisobutter-säureester	1 2	1.244 1.189	82 81	1 0	0 0	17 19
α -Bromisovalerian-säureester	1	1.209	74	1	2	23

Die Bestimmung des Broms ergab folgende Vertheilung:

	NaBr	NaO.CO.C.Br (a, b)	C ₂ H ₅ .CO ₂ .C.Br (a, b)	Summe	An-gewendet
α -Brompropionester	3.69	0	0.704	4.394	4.419
α -Brombutterester	3.52	0.01	0.768	4.298	4.307
α -Bromisobutterester	3.56	0.02	0.912	4.492	4.53
α -Bromisovalerianester	3.10	0.10	1.06	4.20	4.25

Der Vergleich mit den beim Methylat in der vorigen Abhandlung mitgetheilten Tabellen zeigt, dass auch hier der α -Bromisovaleriansäureäthylester in der Verkettungszahl zurückbleibt und die relativ höchste Menge an verseiftem Verkettungsproduct aufweist. Diese Gebilde müssten daher im Sinne meiner dynamischen Hypothese als »ungünstige« angesehen werden. Merkwürdiger Weise treten gerade hier die bei Kohlenstoff- bzw. Kohlenstoff-Stickstoff-Ketten als »collidirende« erkannten »kritischen Positionen« 1:5 bzw. 1:6 auf!



Wesentlich anders gestaltete sich das Verhältniss der vier höheren α -Bromfettsäureester (Bromessigsäureester wurde nicht verwendet) als die Umsetzungen in alkoholischer Lösung vorgenommen wurden.

Hr. Szliewe hat dabei folgende Beobachtungen gemacht. Je 4.6 g Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, wurden mit je 1 Mol.-Gew. Bromester so versetzt, dass der Ester in ununterbrochenem Strahl zur Natriumäthylatlösung floss. Da Letztere sofort ins Sieden kam, wurde entsprechend gekühlt. Die Flüssigkeit zeigte stets 83–85°, der Dampf 80°. Die nach Beendigung der freiwilligen Reaction noch mittels Phenolphthalein hervorgerufene Röthung entsprach nur einer minimalen Alkalinität. Um das ausgefallene Bromnatrium vom Ester zu trennen, wurde theils direct filtrirt, theils erst nach Zusatz von Aether. Die dabei beobachteten Unterschiede waren nicht bedeutend.

Ausbeuten:

I. α -Brompropionsäureäthylester, II. α -Brombuttersäureäthylester,
III. α -Bromisobuttersäureäthylester, IV. α -Bromisovaleriansäureäthylester.

	I.	II.	III.	IV.
Verwendete Ester-Gramme . . .	86.20	89.0	89.00	41.80
Erhaltenes Bromnatrium (soll 20,6 g)	19.25	19.24	—	19.14
Mittels Aether getrennt . . .	19.60	19.46	19.05	19.75
Verluste bei der Trennung in Procent	5.5	6.9	0.6	5.2

Das bei 110° getrocknete Bromnatrium erwies sich als 98–99,5-procentig. Die Umsetzungen hatten mithin in allen vier Fällen 94–95 pCt. betragen, waren also höher, als mit trockenem Natriumäthylat (72–93 pCt. s. o.)

Die zuerst von 10 zu 10°, dann von 5 zu 5° durchgeführte Rectification der Rohester ergab zuletzt folgendes Bild:

	I	II	III		I	II	III
79–85°	25.55	34.35	39.71	145–150°	0.86	0.71	0.98
85–90°	7.18	0.51	0.58	150–155°	1.82	0.86	1.28
90–95°	0.20	0.02	0.21	155–160°	18.72	1.30	8.06
95–100°	0.16	0.06	—	160–165°	1.71	1.36	1.71
100–105°	0.13	0.13	0.17	165–170°	—	14.62	1.16
105–110°	0.15	0.10	0.06	170–175°	—	3.04	1.44
110–115°	—	0.25	0.05	175–180°	—	—	4.10
115–120°	0.08	0.30	—	180–185°	—	—	2.06
120–125°	0.11	0.14	0.08	Rückstand	0.68	0.55	—
125–130°	—	0.38	0.13	Summe	59.91	60.44	64.24
130–135°	—	0.52	0.41	Verlust	1.04	1.32	0.44
135–140°	0.30	0.45	0.50	Rohöl	60.95	61.76	64.68
140–145°	0.26	0.79	1.05				

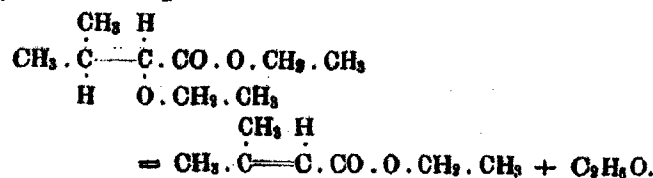
Hieraus ergibt sich, dass Brompropionester nur ein Product: Aethermilchsäureäthylester (Sdp. 155°), hier 155–160°: 18.72 g;

Brombutterester ebenso nur Aethoxybuttersäureester (Sdp. 168.5), hier Sdp. 165—170°; 14.62 g geliefert hatten. Der α -Bromisovalerianester aber hatte zwei Körper ergeben:

Dimethylacrylsäureester, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (Sdp. 152°),
hier 155—160°; 8.06 g.

α -Aethoxyisovalerianester, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ (Sdp. 179°)
O. C₂H₅
hier 175—180°; 4.10 g.

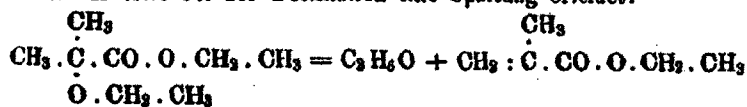
Besondere Versuche ergaben, dass die Bildung des ungesättigten Esters zurücktritt, wenn man die Umsetzung bei niedrigerer Temperatur vornimmt, ferner dass der Aethoxyester bei häufiger Destillation unter Alkoholabspaltung in den Dimethacrylester übergeht, ohne dass Letzterer Polymerisation zeigte.



In obiger Tabelle fehlen die Zahlen für α -Bromisobuttersäureäthylester (II). Letztere konnten nicht zum directen Vergleich herangezogen werden, da die Polymerisation des Methacrylsäureesters störend wirkte. Als der in oben beschriebener Weise von Bromnatrium befreite Rohester an der Luft destillirt wurde, trat bei 120—124° (Sdp. des einfachen Methacrylsäureäthylester), überhaupt keine Fraction auf. Der α -Aethoxyisobuttersäureäthylester ging in der Hauptmenge zwischen 165—170°, statt bei 155°, über. Die diese Erscheinung verursachende Polymerisation des Methacrylesters beginnt etwas oberhalb 90°. Es scheidet sich eine gallertartige, anfangs durchscheinende, bei höherer Temperatur undurchsichtig werdende, schmutzig gelbliche Masse aus. Um diese vollständig zur Abscheidung zu bringen, wurde bis 130° erhitzt, dann das Oel von der Gallerte durch Filtern und Abpressen getrennt und das klare Oel destillirt:

80 — 150°: 1.72 g	165 — 170°: 2.63 g
150 — 160°: 1.52 „	170 — 173°: 2.43 „
160 — 165°: 1.10 „	

Beim Siedepunkt des Methacrylesters ging nichts über. Im Kolben aber hinterblieb auf's Neue die polymere Form. Es handelte sich nun noch darum, zu eruiren, ob der hier gefundene α -Aethoxyisobuttersäureester bei der Destillation eine Spaltung erleidet:



und unter welchen Umständen die Polymerisation des erwarteten Methacrylesters verhindert werden kann.

Folgende Versuche geben hierüber Auskunft:

A) Nach erfolgter Reaction wurde der Alkohol aus dem Wasserbade destillirt (Flüssigkeitstemperatur 93–95°), der Rest im Vacuum destillirt. Während der Reaction fand kein Verlust durch Gasentwicklung statt. Der Rohester betrug 27.49 g aus 40 g Bromisobutterester. Hiervon destillirten unterhalb 70° (Dampf Temperatur): 18.27 g. Der Rückstand (polymere Methacrylester) betrug 8.45 g. Das Destillat ergab bei rascher Rectification unter Luftdruck:

80 — 85°: 5.89 g	160 — 170°: 4.39 g
85 — 90°: 0.22 »	170 — 175°: 2.01 »
90 — 125°: 0.66 »	Rückstand : 1.23 »
125 — 130°: 0.81 »	Verlust : 0.30 »
130 — 140°: 0.74 »	Summe 18.27 g
140 — 160°: 2.02 »	

Bei wiederholter Destillation zeigte das Thermometer im Dampfe stets 80° an, auch als die höheren Fractionen eingegossen waren. Der Siedepunkt des Methacrylesters 120 — 124° wurde immer deutlicher in den Fractionen beobachtet. Es trat ferner stets auf's Neue Gallertbildung ein. Der Versuch zeigte somit, dass der α -Aethoxyisobuttersäureester die oben in der Gleichung gegebene Spaltung erleidet und dass der primär entstehende Methacrylester sich theilweise polymerisirt.

B) Umsetzung unterhalb 84°, Abdestilliren des Alkohols im Vacuum.

Rohester: flüchtig 37.64 g, Rückstand: 6.21 g.

Rectification im Vacuum: 1. Hauptmenge bei 43°; 2. bei 63° unter 22 mm Druck. Der im flüchtigen Rohester noch vorhandene Alkohol war ein Mal durch Waschen mit Wasser, das andere Mal durch Dialyse entfernt worden. Die 1. Fraction war Methacrylester, sie polymerisirt sich beim Stehen im Sonnenlicht nach 3 Tagen, im Dunkeln nach 3—4 Wochen. Anwesenheit von Alkohol und von Aethoxyisobuttersäureester (2. Hauptfraction) verzögert die Polymerisation. Wasser polymerisirt bei etwa 85°.

C) Umsetzung unterhalb 70°. Trennung des Alkohols durch Wasser. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ging der Rohester ohne Polymerisation über (21 mm) und ergab die sub B) erwähnten zwei Hauptfractionen in dem annähernd bestimmten Verhältniss 1 (Methacryl-) zu 3 (Aethoxyisobuttersäure-Ester).

Aus dem Mitgetheilten und mehreren anderweitigen, hier nicht besonders zu erwähnenden Beobachtungen ergab sich, dass die Um-

setzung von Natriumäthylat mit α -Bromisobuttersäureäthylester primär normal verläuft, dass aber höhere Temperatur (in alkoholischer Lösung) den Zerfall des normalen Verkettungsproductes in Alkohol und Methakrylsäureäthylester, sowie die Polymerisation des Letzteren veranlasst.

267. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XXXVIII. Natrium-Propylat sowie -Isopropylat und α -Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Zur Umsetzung des auf gewöhnlichem Wege bereiteten, im Vacuum zum constanten, der Theorie entsprechenden Gewicht erhitzten Natriumnormalpropylata wurden je 16.4 g mit 70 cem Ligroin und den vier α -Bromfettsäureestern in Reaction gebracht. Die Umsetzung vollzog sich stürmischer, als beim Methylat und Aethylat und war für Propion-, Butter-, Isobutter-Ester nach halbstündigem Erwärmen, bei Isovalerianester jedoch erst nach fünfviertelstündigem Kochen beendet (neutral gegen Phenolphthalein). Um gute Zahlen zu erhalten, ist es nöthig, das Natriumpropylat stets frisch zu bereiten, dasselbe nach dem Abdestilliren im Vacuum erkalten zu lassen und beim Pulverisiren möglichst jede Feuchtigkeit auszuschliessen. Das bei der Reaction gebildete Salz war nach dem Abfiltriren des Esters nicht wie in den früheren Fällen krystallinisch, sondern zähe, es wurde daher auf die Trennung durch Filtration verzichtet, das Reactionsproduct im Scheidetrichter mit Aether verdünnt, dann das ausgeschiedene Salz in Wasser gelöst und der Bromgehalt desselben durch Titration nach Volhard ermittelt. Die Aether-Ligroin-Lösung des Esters wurde mit Natriumsulfat getrocknet und wie üblich (s. die Tabelle) rectificirt.

Die Umsetzungszahlen waren die folgenden:

		Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionsäureäthylester	2 Mol.	11.22 pCt.	14.44 g	70.09 pCt.
	1 »	11.32 »	14.58 »	70.77 »
II. α -Brombuttersäureäthylester	2 »	11.42 »	14.71 »	71.65 »
	1 »	11.30 »	14.13 »	68.59 »
III. α -Bromisobuttersäureäthylester	2 »	11.36 »	14.63 »	71.02 »
	1 »	10.63 »	13.29 »	64.51 »
IV. α -Bromisovaleriansäureäthylester	2 »	11.35 »	14.61 »	70.92 »
	1 »	11.59 »	14.93 »	72.48 »

Diese Umsetzungszahlen zeigen unter sich keine grösseren Unterschiede, als solche durch die Versuchsfehler bedingt sind, stehen aber hinter den früher mitgetheilten zurück:

Methylat Aethylat Propylat
 2 Mol. Ester 85—95 pCt. 73—92 pCt. 70—72 pCt.

Die aus den folgenden Zahlen construirten Fractionencurven zeigen gegenüber denen des Natriumäthylates keine qualitativen, sondern nur quantitative Unterschiede.

Mol.	I		II		III		IV	
	2	1	2	1	2	1	2	1
mm	742	770	775	770	770	766	770	766
100—105°	0.70	0.72	0.80	0.42	1.08	1.11	0.53	0.35
105—110°	0.54	0.90	0.85	0.56	1.15	0.78	0.76	0.48
110—115°	0.68	0.60	0.82	0.51	1.28	0.59	0.48	0.30
115—120°	0.58	0.51	0.56	0.48	1.17	0.39	0.60	0.30
120—125°	0.65	0.56	0.80	0.93	1.41	0.49	0.60	0.48
125—130°	0.56	0.38	0.54	0.32	1.21	0.46	0.66	0.30
130—135°	0.54	0.70	0.67	0.32	1.33	0.39	0.63	0.31
135—140°	0.53	0.54	0.66	0.43	1.32	0.32	0.60	0.31
140—145°	0.50	0.36	0.77	0.40	1.40	0.31	0.63	0.20
145—150°	0.76	0.34	0.79	0.18	1.79	0.27	0.56	0.54
150—155°	1.27	0.45	0.89	0.10	2.30	0.45	0.74	0.19
155—160°	2.30	0.54	1.12	0.11	3.98	0.69	0.66	0.17
160—165°	7.15	0.79	1.25	0.07	8.78	1.49	1.00	0.25
165—170°	12.52	3.20	2.46	0.16	17.70	2.56	1.07	0.99
170—175°	5.20	3.73	5.52	0.28	3.45	4.00	1.66	0.72
175—180°	1.19	1.20	14.38	1.28	3.02	2.16	3.07	1.28
180—185°	0.30	0.68	19.84	3.82	1.16	1.47	8.70	3.20
185—190°	—	—	4.09	7.26	—	—	16.66	2.21
190—195°	—	—	1.42	3.70	—	—	15.21	1.60
195—200°	—	—	—	3.04	—	—	2.04	—
Summa	35.92	16.20	58.13	24.37	58.93	17.98	58.86	16.50
Rückstand	3.78	1.54	2.51	3.06	2.10	1.84	2.08	1.27
Verlust	4.07	2.80	2.72	3.44	2.69	1.89	2.16	1.77
Rohöl	43.77	20.54	63.36	30.87	63.72	21.66	63.10	19.54
Theorie	69.80	32.80	75.80	35.80	75.80	35.80	79.80	37.80
Differenz	26.03	12.26	12.44	4.93	12.08	14.14	16.70	18.26

Brombestimmungen wurden von folgenden Hauptfractionen gemacht:

	I	II	III
Theorie:	47.89 pCt.	41.02 pCt.	41.02 pCt.
165—170° (2 Mol.)	35.13	175—180° } 2 Mol. 31.74	165—170° 34.32
165—170° (1 Mol.)	24.07	180—185° } 33.90	(2 Mol.)
170—175°	23.91	185—190° (1 Mol.)	17.22

Die Zahlenwerthe für »Rückstände«, »Verluste« und »Differenzen« bewegen sich in denselben Grenzen wie bei Methyl- und Aethyl-Alkohol, geben also zu besonderer Besprechung keine Veranlassung. Die Curvenbilder zeigen ein normaleres Ansteigen, als bei Isopropylat, bei letzterem treten kleinere Theilmaxima im Vorlauf auf.

Die Umsetzungen nach einstündigem Kochen zeigen folgende Vertheilung des Natriums bzw. Broms, in der gleichen Weise wie bei Natrium-Methylat und -Aethylat ermittelt.

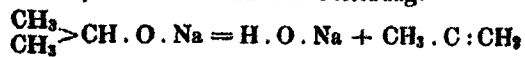
Normalpropylat.

	Verwendet:		Erhalten in Procenten:			
	Mol.	g Na	NaBr	NaOC ₃ H ₇	NaO.CO (a, b) OBr	NaO.CO C ₃ H ₇ O.C (a, b)
α-Brompropion- ester	1	1.032	84	—	—	16
	2	1.147	80	—	—	—
α-Brombutter- ester	1	1.186	78	2	2	18
	2	1.203	81	1	—	—
α-Bromiso- butterester	1	1.251	83	1.5	2	13.5
α-Bromiso- valerianester	1	1.214	77	3	3	17

Gramm Brom in

	Na Br	NaO.CO.CBr (a, b)	C ₃ H ₇ O.CO.CBr (a, b)	Summe	Ange- wendet
α-Brompropionester	3.00	0	0.97	3.97	4.08
α-Brombutterester	3.22	0.08	0.80	4.12	4.18
α-Bromisobutterester	3.62	0.08	0.76	4.46	4.51
α-Bromisovalerianester	3.24	0.13	0.95	4.32	4.47

Das Natriumisopropylat bindet nach de Forcrand¹⁾ Kry-
stallalkohol, der sich nicht leicht durch Erhitzen entfernen lässt, denn
der Gewichtsverlust stimmt dabei nicht mit dem berechneten überein.
Es hat sich bei näherer Untersuchung herausgestellt, dass das Iso-
propylat beim Erhitzen im Vacuum eine Spaltung erleidet.
Die nach längerem Erhitzen auf 200° erhaltene feste Masse gab bei
der Titration mit Salpetersäure ($\frac{n}{10}$ -normal) 49.4, 50.6 pCt. Natrium,
während das Natriumisopropylat nur 28.05 pCt. verlangt. Es ist
daher anzunehmen, dass sich nach der Gleichung:



Natriumhydroxyd und Propylen bildet (Natrium in Natronlauge:
57.5 pCt). Die Spaltung war indess nicht ganz durchzuführen:

1.3913 g Natrium in Isopropylalkohol gelöst, gaben nach 2 Stunden
auf 200° im Vacuum erhitzt: 3.0541 g, nach 6 Stunden 2.9722 g,
nach 8 Stunden 2.9717 g, während für Isopropylat 4.9604, für Natrium-
hydrat 2.4197 g sich berechnen.

¹⁾ Compt. rend. 114, 301.

Für die Umsetzung mit den α -Bromfettsäureestern wurde daher so verfahren, dass je 12 g Isopropylalkohol ($2/10$ Mol.-Gew.) mit 70 ccm Ligroin verdünnt und sodann am Rückflusskühler mit 4.6 g ($2/10$ Atomgew.) fein geschnittenem Natriummetall versetzt wurden. Nach etwa vierstündigem Erwärmen im Wasserbade war das Metall verschwunden, worauf die berechneten Ester Mengen zugegossen wurden.

	Neutral	nach	Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionsture-äthylester	2 Mol.	2 Std.	12.21 g	15.73 g	76.31 pCt.
	1 »	2 »	11.95 »	15.39 g	74.70 »
II. α -Bromisobuttersäureester	2 »	1 »	10.86 »	13.99 g	67.91 »
	1 »	1 »	11.77 »	13.91 g	67.81 »
III. α -Bromisovaleriansäureester	2 »	1 1/2 »	11.12 »	14.32 g	69.51 »
	1 »	2 »	10.69 »	13.77 g	66.87 »

Die Umsetzungswerthe sind also fast dieselben wie bei Normalpropylat:

I. 75—76 statt 70—71; II. 68 statt 65—71; III. 67—70 statt 71—72 pCt.

Die Differenzen fallen in die Versuchsfehlergrenzen. Die Producte der Umsetzung aber zeigen ein ganz anderes Bild als bei Normalpropylat:

Mol.	I		II		III	
	2	1	2	1	2	2
mm	766	766	—	765	765	765
100—105°	0.90	0.86	Destillation durch Polymerisation verhindert	1.22	0.80	0.62
105—110°	1.01	0.68		0.82	0.87	0.57
110—115°	1.01	0.56		1.00	0.72	0.99
115—120°	1.07	0.60		0.30	0.90	0.41
120—125°	1.34	0.60		0.66	0.74	0.88
125—130°	0.90	0.56		0.77	0.70	0.07
130—135°	0.95	0.53		1.05	0.60	0.48
135—140°	1.04	0.58		0.41	0.66	0.38
140—145°	1.24	0.65		0.84	0.66	0.37
145—150°	2.08	0.86		0.91	0.68	0.37
150—155°	3.91	1.20		2.05	0.79	0.80
155—160°	13.85	3.06		2.80	1.00	0.52
160—165°	20.87	5.46		4.03	1.55	0.90
165—170°	2.42	1.16		2.36	2.60	2.89
170—175°	1.06	1.08		—	6.83	2.02
175—180°	—	—		—	7.54	3.22
180—185°	—	—	—	20.79	4.20	
185—190°	—	—	—	13.66	2.66	
190—195°	—	—	—	1.30	1.50	
Summa . .	53.18	13.44	—	19.42	63.59	23.85
Rückstand .	1.58	1.04	—	1.80	2.20	0.72
Verlust . .	3.33	0.89	—	5.68	1.85	0.32
Rohöl . . .	58.09	20.57	—	26.90	67.64	24.89
Theorie . .	69.80	32.80	—	35.80	79.80	37.80
Differenz . .	11.71	12.23	—	8.90	12.16	13.41

Brombestimmungen:

	Ausgangsester	
I. (2 Mol.) Sdp. 155—160°: 32.30 pCt.; Sdp. 160—165°: 33.53 pCt. 44.20 pCt.		
(2 ») — — — » 160—165°: 14.95 » 44.20 »		
II. (1 ») — — — » 160—165°: 20.5 » 41.02 »		
III. (2 ») » 180—185°: 17.8 » — — — 38.30 »		
(1 ») » 180—185°: 18.21 » — — — 38.30 »		

Bei II (α -Bromisobuttersäureester) trat folgende Polymerisationserscheinung auf: Als das Bromnatrium im Scheidetrichter mit Aether getrennt und letzterer mit Wasser versetzt wurde, schied sich eine voluminöse gallertartige Masse: Polymethacrylsäureester aus. Dadurch war eine quantitative Bestimmung der Einzelfractionen zwecklos. Bei dem Versuch mit 1 Mol.-Gew. Bromisobutterester wurde das ätherische Filtrat von den Natriumsalzen nicht mit Wasser gewaschen und so blieb dasselbe klar und konnte nach dem Abdestillieren des Aethers fractionirt werden.

Bei III (α -Bromisovaleriansäureester) waren nur einige Flecken von polymerisirten Ausscheidungen zu beobachten.

Umsetzungen nach einstündigem Kochen:

Natriumisopropylat.

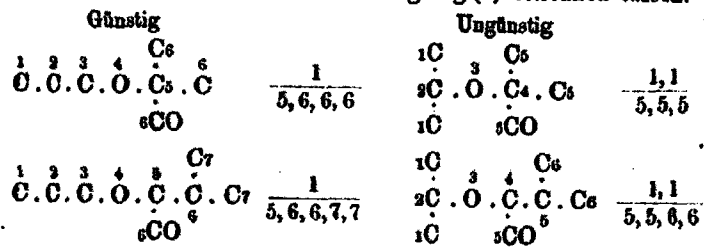
Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	Erhalten in Procenten		
				NaOC ₃ H ₇	NaO.CO (a, b)CBr	NaO.CO C ₃ H ₇ O.C(a, b)
Brompropionester .	1	1.20	77	1	4	18
Brombutterester .	1	1.30	71	1	3	25
Bromisobutterester .	1	1.20	76	1	1	22
Bromisovalerianester	1	1.30	71	2	4	23

Brom erhalten in Grammen als

	NaBr	NaO.CO .CBr(a, b)	C ₃ H ₇ O.CO .CBr(a, b)	Summa	Verwendet
α -Brompropionester .	3.20	0.17	0.80	4.17	4.24
α -Brombutterester . .	3.20	0.14	0.856	4.19	4.23
α -Bromisobutterester .	3.16	0.04	0.98	4.18	4.22
α -Bromisovalerianester	3.20	0.17	1.24	4.61	4.60

Auch bei diesen quantitativen Versuchen trat Polymerisation ein und zwar nur bei der Verwendung von α -Bromisobutter- und Bromisovaleriansäure-Ester. Man hat hieraus zu schliessen, dass statt der Isopropoxyfettsäureester die ungesättigten Ester: Methakryl- bzw.

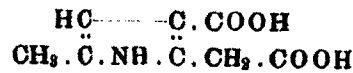
Dimethacrylsäure-Ester entstanden waren. Dieser prägnante Unterschied gegenüber Normalpropyl wird durch folgende Bilder charakterisirt, die den Einfluss der Verzweigung (1) erkennen lassen:



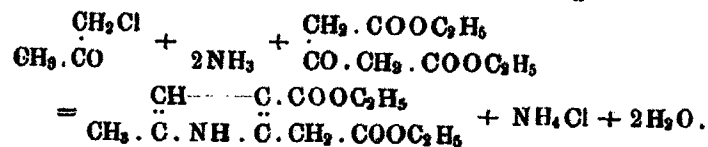
269. Franz Feist und W. Moiz: Synthese einiger Furfuran-derivate.

(Eingeg. am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Zu Vergleichszwecken sollte ein Pyrrolderivat der Constitution



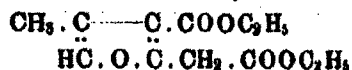
dargestellt werden und zu dem Ende wurde die Einwirkung von Chloraceton und Ammoniak auf Acetondicarbonsäureester untersucht. Analog der Reaction zwischen Chloraceton, Ammoniak und Acetessigester¹⁾ war zu erwarten, dass hier folgende Umsetzung stattfände



In der That bilden sich Pyrrolderivate, aber nur in relativ sehr geringer Menge, einerlei ob 1. das Gemenge von Acetondicarbonsäureester und Chloraceton mit Ammoniakgas in Aether- oder Chloroform-Lösung oder mit wässrigem Ammoniak, in der Kälte oder im geschlossenen Rohr behandelt wird, oder ob 2. das aus dem Kalium- oder Silber-Salz des Acetondicarbonsäureesters mit Chloraceton zuvor bereitete Condensationsproduct mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen auf die verschiedenste Weise zur Reaction gebracht wurde. Am glattesten reagiren die drei Agentien nach der ersterwähnten Methode bei Anwendung von Ammoniakgas in der Kälte. Hauptproduct ist indessen

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte 28, 1474.

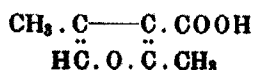
ein Furfuranderivat, nämlich 2-Methylfurfuran-4-essig-3-carbonsäure-diäthylester (Sdp. 177–179° bei 25 mm)



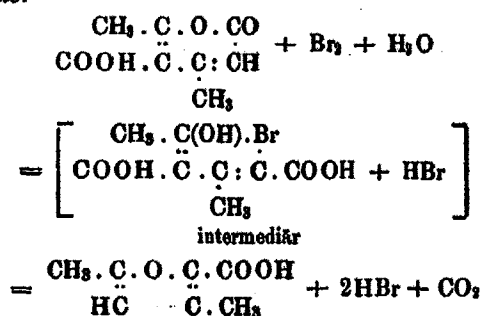
der sich durch Dampfdestillation von den viel schwerer flüchtigen Pyrrolverbindungen ziemlich einfach trennen lässt. Letztere, dem Destillationsrückstand mit Aether entzogen, liefern bei alkalischer Verseifung sehr säureempfindliche Pyrrolcarbonsäuren, die bis jetzt nicht rein erhältlich waren. Beim Erhitzen liefern sie unter Kohlensäureverlust ein mit Wasserdampf sehr leicht flüchtiges, stechend riechendes Öl, das sich durch seine Eigenschaften mit 2.5-Dimethylpyrrol identificiren liess¹⁾. Dadurch war wenigstens erwiesen, dass die erwartete, eingangs skizzierte Reaction in geringem Umfange realisiert war.

Für das Hauptproduct wurde die oben gegebene Constitution folgendermaassen bewiesen: Verseifung mit Alkali liefert ein Gemenge von Estersäure und Dicarbonsäure, welche durch Krystallisation aus Aether getrennt wurden.

Die Dicarbonsäure, C₈H₈O₅ (Methylfurfuranessigcarbonsäure; Nadeln, Schmp. 196.5°), ein Stellungsisomeres der Sylvanessigcarbonsäure, verliert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein Molekül Kohlensäure. Die gebildete Monocarbonsäure, C₇H₈O₄, erwies sich nun in jeder Beziehung identisch mit der 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure,



(Schmp. 122°), welche der Eine von uns vor einer Reihe von Jahren auf ganz anderem Wege²⁾ — nämlich durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Dimethylcumalinsäure (Isodehydracetsäure) gewonnen hatte:



¹⁾ Vergl. Knorr, diese Berichte 18, 1565; Paal, diese Berichte 18, 2254.

²⁾ Feist, diese Berichte 26, 755.

Die Identität ergab sich aus Schmelzpunkt, Analyse, Flüchtigkeit mit Wasserdampf, Grünfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspabns durch die Dämpfe, bezw. Rothfärbung eines solchen bei Destillation mit Zinkstaub.

Die Estersäure, $C_{12}H_{12}O_5$ (Methylfurfuranessigcarbonsäureester, Schmp. 109°) ist in Aether erheblich leichter löslich, als die Dicarbonsäure. Sie krystallisirt daraus in prachtvollen glänzenden Krystallen, deren Messung ich der Güte des Hrn. Dr. Carlo Riva in Mailand verdanke. Hr. Dr. Riva berichtet darüber: »Krystalle aus Essigester.

Krystalssystem: Triklin $a:b:c = 0.7112:1:0.7858$

$\alpha = 93^\circ 40'$ $\beta = 111^\circ 22'$ $\gamma = 112^\circ 22'$

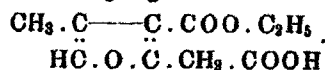
Beobachtete Formen $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$ $\{0\bar{1}1\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{1}\bar{1}1\}$

	Zahl der Kanten	Gemessen	Berechnet
(100) (010)	5	$64^\circ 14'$	—
(010) (001)	7	$76^\circ 23'$	—
(100) (001)	6	$65^\circ 5'$	—
(001) ($\bar{1}\bar{1}1$)	4	$54^\circ 42'$	—
(010) ($\bar{1}\bar{1}1$)	6	$66^\circ 14'$	—
(001) ($0\bar{1}1$)	1	$41^\circ 24'$	$41^\circ 6'$
(001) ($\bar{1}01$)	4	$62^\circ 22'$	$62^\circ 23'$
(100) ($0\bar{1}1$)	6	$84^\circ 37'$	$84^\circ 48'$
($\bar{1}\bar{1}1$) ($\bar{1}01$)	4	$36^\circ 21'$	$36^\circ 25'$
($\bar{1}\bar{1}1$) ($0\bar{1}1$)	4	$75^\circ 12'$	$75^\circ 14'$

Vorherrschend $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$.

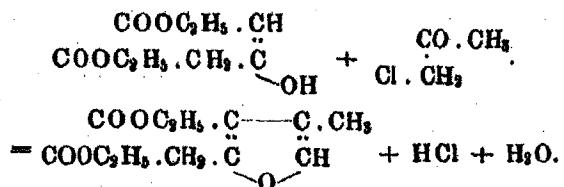
Eine optische Achse ist fast senkrecht sichtbar durch $\{100\}$. Infolge der dadurch stattfindenden, conischen Refraction findet auf den Flächen $\{100\}$ keine Auslöschung statt. — Eine Bisectrix sehr schief sichtbar durch $\{010\}$. — Auf $\{010\}$ bildet die Auslöschungsrichtung mit der Kante (010) (100) einen Winkel von $9^\circ 11'$.

Beim Erhitzen für sich geht die Estersäure unter Abgabe von Kohlendioxyd in einen Monocarbonsäureester über, welcher beim Verseifen ebenfalls die 2.4-Dimethylfurfuran-3-carbonsäure ergibt, wodurch für die Estersäure die Constitution eines 2-Methylfurfuran-4-essigsäure-3-carbonsäureesters festgelegt wird:



Fasst man alle Resultate zusammen, so ergibt sich, dass zur Bildung dieser Furfuranderivate der Acetondicarbonsäureester in seiner

Enolform mit Chloraceton reagirt und das Ammoniak lediglich Salzsäure abspaltend wirkt:



Es entsteht ein Derivat des 2.4-Dimethylfurfurans neben geringen Mengen eines 2.5-Dimethylpyrrolderivates, sodass die Condensation des Chloracetons in zwei Richtungen, sowohl mit der Methylengruppe der Ketonform des Acetondicarbonsäureesters, als mit der Hydroxylgruppe seiner Enolform stattfindet.

Hantzsch hatte, als er Chloraceton mit Acetessigester und wässrigem Ammoniak condensirte, einen 2.4-Dimethylpyrrolcarbonsäureester erwartet, statt dessen aber auch das 2.5-Dimethylderivat als Krystallabscheidung, neben viel Oel, erhalten. Vermuthlich enthalten diese Oele ebenfalls Furfuranderivate. Hr. Widmer hat es auf Veranlassung des Einen von uns unternommen, dieser Frage in Verbindung mit der weiteren Ausarbeitung der oben skizzirten Reactionen näherzutreten.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. d. Eidg. Polytechnicums. April 1899.

269. Ossian Aschan: Ueber die Bildung der Adipinsäure aus der um 80° siedenden Naphtenfraction des russischen Petroleumäthers.

(Eingegangen am 10. Juni 1899.)

Im Jahre 1892 habe ich, auf Grund einer längeren, theils analytischen, theils synthetischen Untersuchung über die niedrigeren Naphtensäuren des bakuanischen Erdöls, die Ansicht ausgesprochen¹⁾, dass diese Säuren keine Abkömmlinge der in demselben Material vorkommenden Naphtene sind, falls letztere gemäss der zu jener Zeit allgemein verbreiteten Ansicht ausschliesslich als Hexamethylenverbindungen (Cyclohexane) aufgefasst werden. Aus diesem Grund schien mir die letztere Behauptung nicht stichhaltig. Die einzigen Thatsachen, welche dafür sprachen, waren einige, besonders in dem

¹⁾ Diese Berichte 25, 3661.

Laboratorium von Markownikoff durchgeführte Verwandlungen der Naphtene in Benzolderivate; allein entweder wurden die Umwandlungen bei höherer Temperatur ausgeführt, oder die Ausbeute war, wenn sie bei niedrigeren Temperaturen glückten, keine erhebliche. Es war nicht nur wahrscheinlich, sondern sogar nothwendig anzunehmen, dass unter den Naphtenkohlenwasserstoffen, ausser den Cyclohexanen, noch andere Polymethylentypen, wie Pentamethylene, Tetramethylene etc. vorhanden sind, welche dann als Stammkörper für die Naphtensäuren gelten könnten. Die Behauptung über die Nichteinheitlichkeit der natürlichen Naphtene hat sich durch spätere Untersuchungen verschiedener Forscher, wie Markownikow, Kishner, M. Konowalow u. A., als richtig erwiesen. Die Naphtene enthalten ganz bestimmt Pentamethylene¹⁾, und auch das Vorkommen von Hexamethylenen ist sehr wahrscheinlich geworden.

Im letzten Herbste trat nun Hr. Bruhn²⁾ mit der Ansicht auf, dass die Naphtene ausschliesslich Pentamethylene seien, was ihm sowohl aus geometrischen Gründen plausibler, als auch aus den Resultaten einer ausführlichen neueren Untersuchung von Markownikoff³⁾ hervorzugehen schien. Obwohl mir die in letzterer Hinsicht von Hrn. Bruhn vorgebrachten Gesichtspunkte nicht zutreffend schienen, war es doch wünschenswerth, die Frage über das Vorkommen von Hexamethylenen einer erneuten und endgültigen Prüfung zu unterziehen. In dieser Hinsicht liegen schon Beobachtungen vor. Markownikoff⁴⁾ hat durch Oxydation des von ihm als Hexanaphten bezeichneten, bei ca. 80° siedenden Kohlenwasserstoffes, C₆H₁₂, mit Salpetersäure eine Säure erhalten, die er für Adipinsäure hält. Die Substanz wurde aber von ihm nicht analysirt, wenigstens liegen hierüber keine Daten vor. Hatte die aus dem Kohlenwasserstoff erhaltene Säure die Zusammensetzung der Adipinsäure, so müsste natürlich der Kohlenwasserstoff Hexamethylen sein, und das Vorkommen der Cyclohexane unter den Naphtenen wäre endgültig bewiesen.

Durch die vorliegende kleine Arbeit wurde die Annahme Markownikoff's über die Identität des Oxydationsproductes mit Adipinsäure durch die Analyse bestätigt, und zugleich eine ziemlich ergiebige Methode zur Darstellung von Adipinsäure ausgearbeitet. Da letztere ein überaus schwer zugänglicher Körper (Handelspreis 5 Mk. pro 1 g), aber andererseits ein wichtiges Ausgangsmaterial ist, z. B. für die Darstellung von Verbindungen des Cyclopentans, der Glutarsäure etc., so dürfte Folgendes über die

¹⁾ Diese Berichte 81, 1803.

²⁾ Chem.-Zeitg. 22, 900. ³⁾ Ann. d. Chem. 301, 154.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 302, 34; 302, 1.

Darstellung von Adipinsäure

für Manchen willkommen sein. In seiner Arbeit (l. c.) empfiehlt Markownikoff die Anwendung zugeschmolzener Röhren oder birnförmiger Kolben. Nach meinen Erfahrungen erhält man eine ebenso gute Ausbeute unter Anwendung der bei 78–82° siedenden Fraction und beim Operiren in offenen Gefässen, wenn man eine Salpetersäure von geeigneter Stärke (spec. Gew. 1.42) anwendet.

Als Rohmaterial diente mir ein von der Firma Gebrüder Nobel in Baku stammender Petroleumäther, die erst siedenden Antheile der Naphta, dessen Zusendung ich der Liberalität des Hrn. Director Dr. Carl Treumann in Baku verdanke. Auf mein speciellcs Verlangen war das Material weder mit Schwefelsäure noch mit Lauge behandelt worden. Zur Gewinnung des erwünschten Productes wurde der Petroleumäther in Portionen von 5–10 L mit einem Dephlegmator, aus einem 1.5 m hohen, mit Glasscherben gefüllten, 3–4 cm weiten Glasrohr bestehend, destillirt. Zur Erleichterung des Rücklaufes der condensirten Flüssigkeit in die Blase wurde vor dem Anfüllen der Glasscherben ein langer Glasstab in das Rohr eingesetzt. Die bis 65–70° übergehenden Antheile werden getrennt aufgefangen und der Rückstand, etwa $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{4}$ der ganzen Menge, für je 4° aufgefangen, event. unter Benutzung eines kürzeren Dephlegmators, und diese Fractionen von Neuem 5–6 Mal durchfractionirt, bis sie einigermassen constant siedeten. Aus 20 L der ursprünglichen Flüssigkeit wurden so etwa 1.5 L der Fraction 78–82° erhalten. Das spec. Gewicht betrug $d_{15}^{15} = 0.752$.

Der Kohlenwasserstoff wird mit der 10-fachen Menge concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 in einer Retorte erhitzt, damit die Berührungsfläche möglichst gross ist. Gute Kühlung erforderlich. Wenn die entweichenden Gase nach etwa 50–60 Stunden aufhellen, wobei noch eine kleine Schicht von unangegriffenen Kohlenwasserstoffen resp. Nitroproducten zurückbleibt, wird der Inhalt bis auf $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{5}$ abdestillirt und der Rückstand auf dem Wasserbade verdampft. Er erstarrt zu einer fast weissen, krystallinischen Masse, die mit etwa dem gleichen Volumen kalten Wassers gut verrieben und nach 12 Stunden scharf abgesaugt wird. Die Krystalle löst man in der eben nöthigen Menge 25-procentigem Ammoniak, die Lösung wird, event. nach Auflösung kleiner Mengen abgeschiedenen Ammoniumsalzes mit Wasser, zweimal ausgeäthert, zum Sieden erhitzt und mit concentrirter Salzsäure bis zu mässig saurer Reaction versetzt. Beim Erkalten krystallisirt die Adipinsäure in grossen, glanzlosen Blättern aus, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Aeusserliche Eiskühlung vergrössert die Ausscheidung. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus

wenig siedendem Wasser wurde eine weisse, bei 149.5° schmelzende Säure gewonnen.

0.2523 g Stbst.: 0.4582 g CO_2 , 0.1600 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 49.32, H 6.85. Gef. C 48.99, H 7.05.

Um die Säure weiter zu charakterisiren, wurde sie nach der von mir unlängst angegebenen Methode¹⁾ vermittelst Phosphortrichlorid in das Chlorid und dieses in das Amid, $\text{C}_4\text{H}_8(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, verwandelt. Letzteres zeigte den Schmp. 222° und krystallisirt in kleinen, undeutlichen Gebilden, die selbst in heissem Wasser schwer löslich sind. Das von Henry²⁾ in anderer Weise hergestellte Amid schmilzt bei 220° , bildet undeutliche Krystalle und ist auch in Wasser schwer löslich.

Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich einmal aus 250 g des Kohlenwasserstoffs 44 g Adipinsäure; bei einer zweiten Darstellung lieferten 120 g der Fraction 21 g Adipinsäure, im Allgemeinen entstehen aus 100 g Kohlenwasserstoff 17—18 g. Die Mutterlaugen liefern bei der Aufarbeitung weitere Mengen der Säure, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser unschwer zu reinigen ist.

Die Ausbeute hängt natürlich von dem Gehalt der angewandten Fraction an Cyclohexan ab, welcher seinerseits von dem spec. Gewicht angezeigt wird; wie erwähnt, zeigte das von mir angewandte Material $d_{15}^{15} = 0.752$. Anwendbar ist natürlich jeder Petroleumäther, der aus naphthenreichen Erdölen stammt. Unter den westeuropäischen Sorten kommen in dieser Hinsicht in erster Linie hannoveranisches und galizisches Erdöl in Betracht.

Bei dem hohen Preise der Adipinsäure und ihrer grossen Anwendbarkeit für Synthesen dürfte es für die Petroleumraffinerien lohnend sein, die Fraction $78-82^{\circ}$ für die Adipinsäuredarstellung extra herauszudestilliren und vorrätzig zu halten.

Helsingfors, Universitätslaboratorium, im Juni 1899.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2844. ²⁾ Compt. rend. 100, 943.

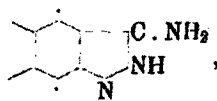
270. Eug. Bamberger: Ueber eine neue Klasse von Diazoverbindungen (Triazoleue).

[XXX. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

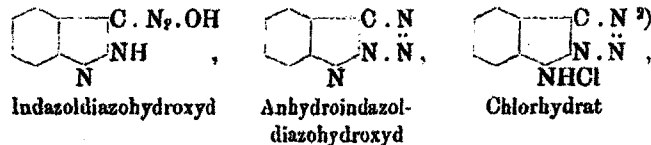
Nachdem ich das experimentelle Studium der Diazoverbindungen schon vor geraumer Zeit unterbrochen hatte, bin ich durch die Beschäftigung mit den Iz-Amidoindazolen¹⁾ veranlasst worden, neuerdings wieder für einige Zeit zu dem alten Arbeitsgebiet zurückzukehren. Die Amidoindazole verhalten sich nämlich so eigenartig gegen salpetrige Säure, dass man an dieser Reaction nicht achtlos vorübergehen konnte. Das Studium derselben führte zur Entdeckung einer neuen Körperklasse, welche auch deswegen von Interesse sein dürfte, weil in ihr jenes Formelbild thatsächlich verwirklicht ist, welches dem Altmeister der Diazochemie, Peter Griess, als Symbol des freien Diazobenzols vorgeschwebt hat.

Alle bisher untersuchten Iz-Amidoindazole,



verhalten sich gleichartig beim Diazotiren; ich greife als Beispiel den einfachsten Vertreter, das Amidoindazol selbst, heraus, da es am leichtesten zugänglich und am eingehendsten studirt worden ist.

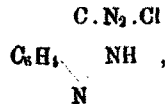
Dasselbe verwandelt sich unter der Einwirkung salpetriger Säure — je nach der Versuchsanordnung — in drei verschiedene Substanzen:



von welchen die erste kürzlich in einer in den Ann. d. Chem. erschienenen Abhandlung¹⁾ genau charakterisirt ist, während die beiden anderen den Gegenstand der nachfolgenden Zeilen bilden.

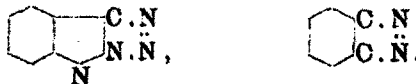
¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 289.

²⁾ Ueber die Formel dieses Salzes s. unten. Ich benutze die Triazolenchloridformel, obwohl ich das Diazoniumsymbol,

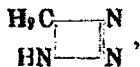


durchaus nicht für unwahrscheinlich halte.

Das Anhydrid des Indazoldiazohydroxyds — ein Analogon des hypothetischen »Diazobenzols« von Peter Griess —

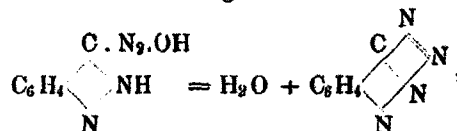


stellt die Combination eines Indazolmoleküls mit einem viergliedrigen Ringsystem,



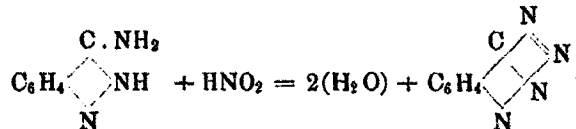
dar; ich bezeichne letzteres als Triazolen und demgemäss das tricyclische Gebilde als Indazoltriazolen. Dass diesem die in obigem Symbol zum Ausdruck gebrachte Constitution¹⁾ eigen ist, ergibt sich, wie mir scheint, aus seiner Entstehungsart und aus der Gesamtheit seiner gleich zu schildernden, chemischen und physikalischen Eigenschaften mit einem solchen Grade von Wahrscheinlichkeit, dass eine besondere Discussion der Formel unnöthig ist.

Das Indazoltriazolen lässt sich aus dem Indazoldiazohydrat auf sehr einfache Weise dadurch herstellen, dass man das letztere kurze Zeit mit Wasser aufkocht; unter diesen Umständen anhydrisirt sich ein Theil im Sinne der Gleichung:



während ein anderer, recht erheblicher in amorphe, braune Zersetzungsproducte übergeht. Die Anhydrisirung findet auch statt, wenn man das Indazoldiazohydrat in verdünnter Salzsäure löst und darauf Kaliumacetat hinzufügt; es scheidet sich alsdann Indazoltriazolen ab.

Die bequemste Darstellungsmethode besteht in der directen Diazotirung des Amidoindazols; unter den im experimentellen Theil angegebenen Versuchsbedingungen vollzieht sich dieselbe quantitativ, entsprechend den Zeichen:



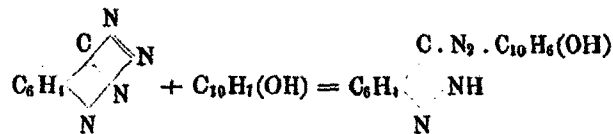
der prächtig flimmernde Krystallbrei, welcher auf Zusatz von Kaliumacetat zu einer diazotirten AmidoindazolLösung ausfällt, ist analysenreines Indazoltriazolen.

¹⁾ Der Constitutionsbeweis ist für das Amidoindazol in der erwähnten Annalen-Abhandlung geführt worden.

Das durch grosse Mannichfaltigkeit ausgezeichnete Bild, welches das chemische Verhalten dieses eigenartigen Körpers darbietet, setzt sich aus einer Reihe einzelner Züge zusammen, deren jeder zwar bekannten Körperklassen entlehnt ist, deren Gesamtheit sich aber in keiner mir bekannten Verbindung vereint findet.

Zunächst erinnert das Indazoltriazolen an seine Stammsubstanzen, an das Amidoindazol und das Indazol, indem es wie diese mit Silbernitrat und mit Sublimat äusserst schwer lösliche Doppelverbindungen und mit Bromwasser ein alsbald ausfallendes Bromproduct erzeugt.

Es erinnert aber vor allem an »echte« Diazoverbindungen, denn es kuppelt nicht nur in saurer, sondern auch in neutraler und alkalischer Lösung, und zwar mit solcher Geschwindigkeit und eventl. auch Wärmeentwicklung, dass seine alkoholische Lösung beispielsweise bei Zusatz von α -Naphtol in lebhaftes Aufsieden geräth und der sich abscheidende Azofarbstoff empfindlich leidet, wenn man die Ingredientien nicht langsam und unter Eiskühlung mischt. Die Combinationsproducte zeigen die der Gleichung



entsprechende Zusammensetzung¹⁾; einzelne von ihnen erleiden unter der Einwirkung gewisser Solventien eine interessante, in der nachfolgenden Mittheilung behandelte Veränderung.

Es giebt wohl keine Körperklasse, welche sich in so eleganter Weise mit aromatischen Basen oder Phenolen zu Azofarbstoffen combiniren lässt wie die Triazolene; man braucht die (z. B. alkoholischen) Lösungen derselben nur mit solchen von β -Naphtol oder Dimethylanilin zu vermischen, um die farbigen Producte alsbald prächtig krystallisirt, von tadelloser Reinheit und in quantitativer Ausbeute zu erhalten.

Bemerkenswerth ist die relativ grosse Beständigkeit der neuen Diazoverbindungen; sie lassen sich in reinem und trockenem Zustande viele Monate lang²⁾ — vermuthlich unbegrenzte Zeit — ohne wahrnehmbare Veränderung aufbewahren. Im Glühröhrchen erhitzt, verpuffen sie zwar, aber nur schwach³⁾. Von siedendem Wasser werden

¹⁾ Bisher wurden nur der β -Naphtol- und der Dimethylanilin-Farbstoff analysirt.

²⁾ Ich bewahre ein Präparat jetzt bald ein Jahr auf, ohne dass es sich verändert hätte.

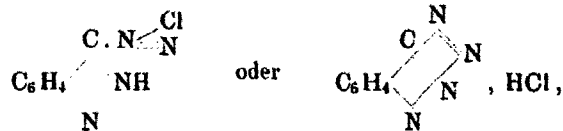
³⁾ Indazoltriazolen-Silbernitrat dagegen explodirt beim Erhitzen mit scharfem Knall.

sie bei kurzer Berührung kaum verändert, sodass man sie bei vorsichtiger Behandlungsweise daraus umkrystallisiren kann; bei andauerndem Kochen findet allerdings vollständige Zersetzung statt, indess so langsam, dass beispielsweise die Kuppelungsfähigkeit des Indazoltriazolens gegenüber α -Naphtholat noch nach sechsstündigem lebhaftem Sieden der wässrigen Lösung recht intensiv war.

Die Indazoltriazole lassen sich sogar — wenn auch unter theilweiser Zersetzung — mit Wasserdampf destilliren; man findet den Diazokörper im Condensat und kann aus demselben durch Hinzufügung von Aminbasen oder Phenolaten Azofarbstoffe herstellen!

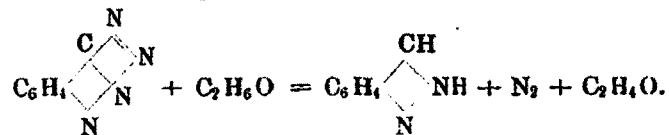
Aetzlaugen wirken auch in starker Verdünnung und ohne Wärmezufuhr rasch verändernd auf die neuen Körper; welcher Natur die sich in voluminösen Flocken abscheidenden, in Wasser fast unlöslichen Metallverbindungen sind, vermag ich nicht anzugeben, da es nicht möglich war, sie in eine, die Analysereinheit hinreichend verbürgende Form zu bringen; vielleicht handelt es sich um Verbindungen der Indazoltriazole oder der Indazoldiazohydroxyde ($R \cdot CN_2OH$) mit Aetzkali. Dass die fraglichen Substanzen in nahen Beziehungen zu den Indazoltriazolen stehen, geht daraus hervor, dass sie leicht in diese zurückverwandelt werden können (vgl. den experiment. Theil).

Mineralsäuren lösen Indazoltriazole auch bei Gegenwart von viel Wasser momentan auf; Acetate oder auch Alkalien (letztere, wie aus Obigem hervorgeht, sind weniger zweckmässig) scheiden es unverändert wieder ab. Welcher Art das in der salzsauren Lösung vorhandene Chlorhydrat ist, ob Indazoldiazoniumchlorid oder Indazoltriazolenhydrochlorid:



wage ich nicht zu entscheiden; mir dünkt letzteres wahrscheinlicher¹⁾, da das in Form gelblich-weisser, glänzender Nadeln isolirbare Salz sich in Wasser mit tiefgelber Farbe und stark saurer Reaction auflöst — beides Anzeichen hydrolytischer Dissociation.

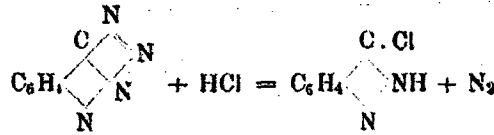
Alkohol führt Indazoltriazolenchlorhydrat schon bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Stickstoffentwicklung und unter gleichzeitiger Aldehydbildung in Indazol über:



¹⁾ Ich mache aber ausdrücklich auf die frühere Fussnote aufmerksam.

In gleicher Weise wirkt siedendes Wasser bei langer, vielstündiger Reaktionsdauer; doch wird die Indazolbildung in diesem Falle von der Entstehung amorpher brauner Zersetzungsproducte so stark überwuchert, dass sie ganz in den Hintergrund tritt.

Concentrirte Salzsäure zerlegt Indazoltriazolen beim Erwärmen oder bei Gegenwart von Kupferchlorür (bezw. Kupferpulver) in der Kälte in Stickstoff und Chlorindazol:



eine prächtig krystallisirende, in verdünnten Aetzlaugen und concentrirten Mineralsäuren lösliche Substanz, von welcher im experimentellen Theil nur flüchtig die Rede ist, da sie in den Ann. der Chem.¹⁾ bereits abgehandelt wurde.

Jodwasserstoffsäure erzeugt das analoge Jodindazol,



Sehr complicirt ist die Wechselwirkung zwischen siedender Bromwasserstoffsäure und Indazoltriazolen; sie führt unter lebhafter Stickstoffentwicklung zu sieben (oder wohl noch mehr) verschiedenen Einwirkungsproducten, von welchen fünf in analysenfähigen Zustand gebracht werden konnten. Auf die Reindarstellung der übrigen verzichtete ich, da dieselben einen der Bedeutung des Gegenstandes nicht entsprechenden Aufwand an Zeit und Mühe erfordert haben würde.

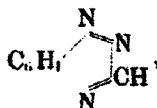
Nach einer im experimentellen Theil dargelegten, recht mühsamen Trennungsmethode liessen sich folgende Körper abscheiden:

- 1) Indazol,
- 2) Bz-Monobromindazol,
- 3) Bz-Dibromindazol,
- 4) Pentabromdiindazol,
- 5) Iz-Bromindazol(?),
- 6) Saurer und basischer Körper vom Schmp. 118—119°(?),
- 7) Stark saurer Körper vom Schmp. 213°.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die Bromwasserstoffsäure ringspaltend und zugleich wie ein Gemisch von Wasserstoff und Brom wirkt: reducirend und bromirend.

¹⁾ 305, 356; s. auch S. 332.

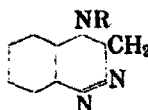
In seinen physikalischen Eigenschaften lehnt sich das Indazoltriazolen an gewisse Azine, etwa an α -Phentriazin,



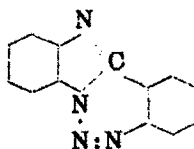
an; wie dieses ist es von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen, von gelber Farbe, leicht löslich nicht nur in der Mehrzahl organischer Solventien, sondern auch in heissem Wasser, mit Dampf flüchtig und von eigenartigem, beim Erwärmen der wässrigen Lösung hervortretendem Geruch.

Seine gelbe Farbe geht bei directer Sonnenbelichtung rasch in missfarbiges Braun über.

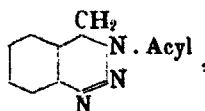
Ein in jeder Hinsicht passendes Vergleichsobject dürfte sich für das Indazoltriazolen kaum finden lassen; die in einzelnen Punkten ähnlichen Dihydroalkyl- und Arylphentriazine ¹⁾ Busch's,



und ebenso die unlängst ²⁾ beschriebenen Benzimidazolazimide von Niementowski's



zeigen in wesentlichen Zügen, wie ich durch directen Vergleich ³⁾ feststellen konnte, sehr erhebliche Abweichungen. Ihrem Chemismus nach sind vielleicht die Dihydroacylphentriazine



¹⁾ Diese Berichte 25, 445; Journ. f. prakt. Chem. 51, 121, 132, 138, 260; 52, 379, 384, 393, 399, 405; 55, 367, 373.

²⁾ Diese Berichte 31, 314.

³⁾ Der mir durch die Liebenswürdigkeit der genannten Herren ermöglicht wurde.

welche Busch¹⁾ kennen gelehrt hat, den nachfolgend beschriebenen Substanzen am nächsten verwandt.

Nach Art des Amidoindazols verhalten sich auch seine Homologen gegenüber salpetriger Säure; ich habe unter Benützung der oben bezeichneten Methoden sowohl die methylieren Indazoltriazolene:



welche sich im Grossen und Ganzen wie ihre Stammsubstanz verhalten, als auch die zugehörigen Diazohydroxyde, R. C. N₂OH, darstellen können. Letztere sind in den Ann. d. Chem.²⁾ beschrieben; erstere werden nachfolgend abgehandelt.

Experimenteller Theil.



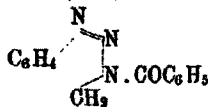
C. N₂OH

löst sich aus Indazoldiazohydroxyd, C₆H₄ NH, dessen Darstel-

lungsart aus der mehrfach citirten Annalen-Arbeit zu ersehen ist, sehr einfach bereiten, indem man das aus 1 g Amidoindazol gewonnene, noch filterfeuchte Präparat mit etwa 10 ccm siedendem Wasser wenige Minuten in Berührung lässt. Die von braunen, amorphen Zeretzungsproducten kochend filtrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten — nöthigenfalls auf Zusatz von Kochsalz — glänzende gelbe Nadeln von nahezu reinem Indazoltriazolen ab. (Schmp. 104°.)

Derselbe Effect lässt sich dadurch erzielen, dass man das Diazohydrat 8—10 Minuten mit doppelnormaler Salzsäure durchschüttelt und die filtrirte Lösung mit Kaliumacetat versetzt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 277, 280. Die Verbindung



ist weiss, während die drei bisher bekannten Indazoltriazolene gelb sind.

Constitutionell erinnern die Indazoltriazolene an die Azimide, in ihren chemischen Eigenschaften haben sie nicht die geringste Aehnlichkeit mit letzteren.

²⁾ 305, 327 und 369.

Sehr viel bequemer stellt man Indazoltriazolen — unter Umgehung des Diazohydroxyds — unmittelbar aus Amidoindazol dar. 3.2 g¹⁾ des Letzteren, gelöst in 38 ccm verdünnter ($\frac{2}{1}$ -norm.) + 8 ccm concentrirter Salzsäure + 60 g Wasser, werden unter küsserer Eiskühlung mit 17 ccm 10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt. Die zunächst bemerkbare, spärliche Ausscheidung des Diazohydrats verschwindet beim Röhren innerhalb einiger Augenblicke unter Hinterlassung winziger Ferrihydroxyd ähnlicher Flöckchen, welche durch Filtration beseitigt werden. Versetzt man nun die weingelbe Flüssigkeit mit einer Lösung von 35 g Kaliumacetat in 16 g Wasser, so bleibt sie anfangs klar, scheidet aber sehr bald — namentlich beim Röhren mit dem Glasstab — prächtig goldgelbe, jodbleiähnliche, stark flimmernde Nadelchen ab, welche analysenreines Indazoltriazolen im Gewicht von 2.7 g darstellen; das mit gepulverter Soda vom grössten Theil der Säure befreite (oder auch schwach alkalisirte) Filtrat liefert auf Zusatz von Kochsalz eine weitere Ausscheidung A; den in der Mutterlauge verbleibenden Rest gewinnt man durch vier- bis fünf-malige Chloroformextraction. Man lässt das Chloroform unter Lichtabschluss freiwillig verdunsten, vereinigt den krystallinischen Rückstand mit A und reinigt beide Antheile, indem man sie in gepulvertem Zustand gründlich mit wenig normaler Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur verreibt, von geringen Mengen gelbbrauner Flöckchen filtrirt und mit gesättigter Kaliumacetatsolution fällt. Das so isolirte Product ist fast analysenrein. Das Filtrat des letzteren enthält so minimale Quantitäten Indazoltriazolen, dass es kaum der Mühe lohnt, dieselben mit Chloroform auszuziehen.

Die Gesamtausbeute an reinem Präparat beziffert sich auf 3.35 g, während die Rechnung 3.46 g verlangt.

Indazoltriazolen — hell goldgelbe, atlasglänzende, platte Nadeln vom Schmp. 105.5–106° — löst sich spielend in Aceton, Eisessig, Chloroform und heissem Alkohol, leicht in kaltem Alkohol, mässig in Aether (1 g in etwa 90 ccm), schwierig in kaltem Ligroin, sehr leicht in heissem und ziemlich leicht — namentlich in frisch gefälltem Zustand — in kaltem Wasser. Chlornatrium wirkt aussalzend. Zum Umkrystallisiren, wozu sich Alkohol, Wasser oder noch besser kochendes Ligroin eignen, verwende man nur geringe Substanzmengen (reagenzglasweise), da andernfalls erhebliche Zersetzung zu befürchten ist. Als einmal unreinere Partien aus siedendem Petroläther umgelöst werden sollten, trat plötzlich (wohl in Folge allzulangen Er-

¹⁾ Sehr viel grössere Mengen auf einmal zu diazotiren, möchte ich nach den Erfahrungen, die bei einem mit 14 g angestellten Versuch gemacht wurden, nicht empfehlen.

wärmens) innerhalb der Flüssigkeit Verpuffung und Entwicklung mächtiger Dampfwolken ein. Auf alle Fälle ist das oben erwähnte Reinigungsverfahren — Lösen in kalter verdünnter Salzsäure und Wiederabscheidung durch concentrirte Kaliumacetatolösung — am empfehlenswerthesten.

Die wässrige Lösung entwickelt beim Kochen Dämpfe, welche tief eingeathmet bei vielen Personen Kratzen im Schlund und Hustenreiz erzeugen; die trockne Substanz reizt sehr zum Niesen. Dass sich Indazoltriazolen zum Theil unzersetzt mit Wasserdämpfen verflüchtigt, wurde bereits in der Einleitung erwähnt.

0.1162 g Sbst.: 0.2492 g CO_2 , 0.0321 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4$. Ber. C 58.33, H 2.77.

Gef. » 58.48, » 3.06.

Aetherische Jodlösung wird durch das Präparat nicht entfärbt.

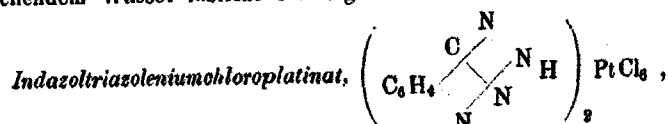
Indazoltriazolen — lichtempfindlich in trockenem Zustand — löst sich in den verdünntesten Mineralsäuren momentan schon in der Kälte auf, um auf Zusatz von Acetaten (weniger zweckmässig Aetzkalkalien, welche rasch verändernd einwirken) wieder zu erscheinen. Die tiefgelben Lösungen des reinen Chlorhydrats enthalten, wie ihre Farbe und ihr Verhalten gegen Lakmus zeigen, neben dem Salz auch Triazolene und freie Säure.

Das Hydrochlorid lässt sich durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die gekühlte ätherische Lösung des Indazoltriazolens oder aber direct aus Amidoindazol erhalten, wenn man letzteres (2 g) in concentrirter Salzsäure (20 ccm) unterer küsserer Eiskühlung mit der erforderlichen Menge einer starken Nitritlösung diazotirt. Jeder Tropfen der letzteren ruft eine kaum bemerkbare, sofort wieder verschwindende Fällung (jedenfalls des Diazohydroxyds) hervor. Nach Eintragung sämtlichen Nitrits hat sich die schon Anfangs beginnende Ausscheidung der weisslich-gelben, fast farblosen, atlasglänzenden Nadelchen des Chlorhydrats so vermehrt, dass der Gefässinhalt zu einem dicken Krystallbrei geseht. Das Salz wurde nach viertelstündigem Stehen abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und über Kali und Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Ausbeute = 1.97 g. Den in der Mutterlauge verbleibenden Rest verwendete man zur Darstellung des β -Naphtholfarbstoffs.

Das Hydrochlorid — in festem Zustand kaum gefärbt — löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf und krystallisirt in Form gelblich-weisser, glänzender Nadeln auf Zusatz concentrirter Salzsäure wieder aus. Es schmilzt bei 201.5° unter Zersetzung (Aufschäumen). Sein Staub reizt zum Husten.

In der Lösung des Indazoltriazolens in (überschüssiger) verdünnter Salzsäure erzeugt Jodwismuth-Jodkalium eine reichliche,

scharlachrothe, Jod-Jodkalium eine grünschwarze, metallisch glänzende (Perjodid?), Phosphorwolframsäure eine voluminöse, weisse, in viel kochendem Wasser lösliche Fällung.

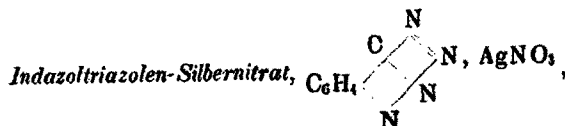


scheidet sich sofort als weissgelber, glänzend krystallinischer Niederschlag aus, wenn man einer Lösung von Indazoltriazolen (0.8 g) in stark verdünnter Salzsäure eine wässrige zehnpromcentige Lösung von Chloroplatinsäure (6 ccm) hinzufügt. Ausbeute 0.69 g. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem mässig löslich; ist bei 300° noch ungeschmolzen, aber längst vorher geschwärzt.

Das Salz wurde erst nach wochenlangem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure gewichtskonstant, dürfte also Krystallwasser enthalten. Da es beim Erhitzen verpufft, wurde es zum Zweck der Metallbestimmung nach der von Volhard für explosive Silbersalze empfohlenen Methode¹⁾ auf dem Wasserbad im Rose'schen Tiegel mit Schwefelammonium eingedampft und dann im Wasserstoffstrom geglüht.

0.2709 g Sbst.: 0.0775 g Pt.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 27.92. Gef. Pt 28.6.



fällt als hellgelber Niederschlag im Gewicht von 0.58 g aus, wenn eine wässrige Lösung von 0.3 g Indazoltriazolen mit 0.35 g Silbernitrat versetzt wird. Nach einmaligem Aufkochen ist die Fällung feinkrystallinisch und gut filtrirbar. Auch in siedendem Wasser recht schwer, in kaltem fast garnicht löslich. Krystallisirt aus Wasser in äusserst dünnen, mikroskopischen Nadelchen von ganz schwach gelblicher Farbe. Explodirt, in ein auf 190° angeheiztes Bad getaucht, bei 210—211° mit scharfem Knall; der Explosionspunkt variirt übrigens etwas mit der Art des Erhitzens; auf offenem Platinblech verbrennt die Substanz schnell, aber ohne Detonation.

0.2033 g Sbst.: 0.2001 g CO_2 , 0.0252 g H_2O .

0.1940 g Sbst.: 0.0671 g Ag.

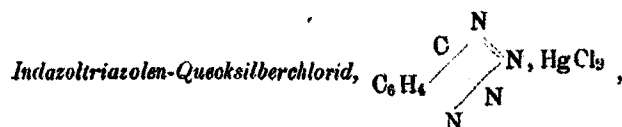
$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_4\text{AgNO}_3$. Ber. C 26.75, H 1.27, Ag 34.39.

Gef. » 26.84, » 1.38, » 34.58.

Die Metallbestimmung wurde wiederum nach der Volhard'schen Methode ausgeführt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 19.

Bei Anwesenheit verdünnter Salpetersäure ist die Fällung der Silberverbindung noch reichlicher und direct gut filtrirbar. Aus 0.3 g wurden 0.64 g erhalten.



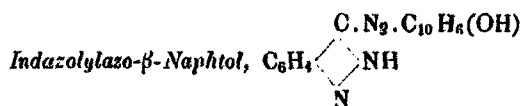
erscheint in schwach gelblichen, feinen, mikroskopischen Nadeln, wenn man den vorhergehenden Versuch wiederholt unter Ersatz des Silbernitrats durch 0.56 g Sublimat. Ausbeute 0.8 g. In kochendem Wasser schwer, in kaltem äusserst wenig löslich. Schmilzt — in ein 160° heisses Bad gesenkt — bei 170—171° unter starker Zersetzung; auch hier ist die Geschwindigkeit des Erhitzens von bemerkbarem Einfluss.

0.3162 g Sbst.: 0.2150 g AgCl und 0.1777 g Hg S.

0.4178 g Sbst.: 0.2727 g AgCl.

$C_7H_4N_4HgCl_2$. Ber. Cl 17.11, Hg 48.19.

Gef. * 16.82, 16.15, * 48.45.



Indazoltriazolen kuppelt mit aromatischen Basen und mit Phenolen unter allen nur möglichen Versuchsbedingungen — zuweilen, wie in der Einleitung erwähnt wurde, mit fast explosionsartiger Heftigkeit. Der in der Ueberschrift bezeichnete Farbstoff entsteht in berechneter Menge und im Zustand tadelloser Reinheit, wenn man 0.5 g Indazoltriazolen und 0.5 g β -Naphтол — jedes in 4 bis 5 ccm Alkohol gelöst — mit einander mischt; die sich sofort dunkel orangeroth färbende Lösung beginnt nach wenigen Minuten das Reactionsproduct abzuscheiden. Nach mehrstündigem Stehen ist der Gefässinhalt in ein steifes Krystallmagma verwandelt. Der abgesaugte Farbstoff, welcher ohne Weiteres zur Analyse verwendet werden kann, wiegt 0.95 g. Der Fehlbetrag von 0.05 g ist der Mutterlauge zu entnehmen.

0.1695 g Sbst.: 30.42 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{17}H_{12}N_4O$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.61 ¹⁾.

Indazolylazo- β -naphтол krystallisirt in leuchtend rothen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, deren durchschnittlich bei 250° liegender Schmelzpunkt stark von der Erhitzungsart abhängig ist; man kann ihn mehrere Grade tiefer, aber auch erheblich höher — bis zu 257° hinauf — finden. Der Schmelzprocess findet unter völliger Zersetzung der Substanz statt.

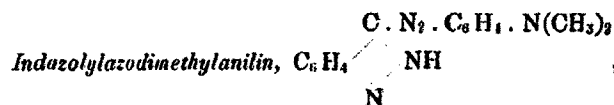
¹⁾ Vollständige Analyse in Ann. d. Chem. 305, 354.

Der Farbstoff löst sich in Aethylalkohol, noch mehr in Amylalkohol und in Xylol bei der Siedetemperatur — wenn auch nicht gerade leicht — auf und krystallisirt beim Erkalten zum weitaus grössten Theil wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit sehr intensiver, blauvioletter Farbe auf, welche auf Zusatz einiger Salpeterkryställchen zunächst in Fuchsinroth, dann in Himbeerroth umschlägt. Kaliambichromat bewirkt ein Ablassen des Blauvioleta zu Hellgelb.

Indazolylazonaphtol ist stärker sauer, als man von einem β -Naphthol-farbstoff erwarten sollte; es löst sich in 6—7-procentiger Natronlauge, wenn dieselbe in genügendem Ueberschuss angewendet wird, vollständig mit dunkelrother Farbe auf; das Natriumsalz lässt sich durch Kochsalz in Form violett-rothbrauner Flocken abscheiden; durch Wasser wird es hydrolytisch zerlegt.

Die Löslichkeit des Farbstoffs in wässrigen Aetzlaugen, durch welche er sich von den gewöhnlichen β -Naphthol-farbstoffen erheblich unterscheidet, ist zu berücksichtigen, wenn man ihn — was leicht ausführbar ist — durch Eingiessen einer diazotirten Amidoindazol-lösung in alkalisches β -Naphthol herstellt; die Fällung ist in diesem Falle wegen des beigemengten Farbsalzes dunkel, grün schimmernd und violetschichtig; durch Zusatz von Säuren oder von viel Wasser nimmt sie die heller rothe Farbe des freien Farbstoffs an.

Ich habe die Eigenschaften dieses Körpers ausführlich geschildert mit Rücksicht auf den Umstand, dass er sich durch Erhitzen mit gewissen Solventien in eine heller gefärbte Substanz umwandeln lässt, welche chemisch und physikalisch wesentlich anderes Verhalten zeigt. Ich gehe auf die hier nur angedeutete Erscheinung in der nachfolgenden Mittheilung näher ein.



ist das quantitativ und sofort analysenrein erzeugte Combinationsproduct von Indazoltriazolen (0.5 g) und Dimethylanilin (0.46 g). Die alkoholische Lösung beider setzt den Farbstoff beim Stehen in Form dunkelgelber, diamantglänzender, prächtig violett leuchtender Nadeln ab, welche, nach etwa zwölfstündigem Stehen abgesaugt, 0.84 g wiegen und ohne Weiteres zur Analyse benutzt werden können; die fehlenden 0.12 g findet man in der Mutterlauge.

0.1665 g Sbst.: 0.4126 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₁₄H₁₅N₅. Ber. C 67.92, H 5.67.
Gef. » 67.58, » 5.59.

Alkohol löst bei Siedetemperatur schwer, noch sehr viel schwerer in der Kälte; kochender Amylalkohol leicht, kalter sehr viel schwerer; siedendes Xylol ziemlich leicht, kaltes sehr schwer. Aus allen diesen Solventien krystallisirt der Farbstoff in prachtvollen, hell orangegelben Nadeln, welche — in ein 200° heisses Bad getaucht — bei 256—257° schmelzen und von englischer Schwefelsäure mit brandrother, auf Zusatz von festem Bichromat erst dunkel (violettroth), dann missfarbig grünbraun werdender Farbe aufgenommen werden.

Heisse, doppelt normale Salzsäure löst den Farbstoff mit intensiv violetter Farbe vollständig auf und setzt das Hydrochlorid beim Erkalten in dunkel stahlblauen, fast schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln ab, welche durch säurefreies Wasser hydrolytisch zerlegt werden.

Indazoltriazolen und Kalilauge.

Eine Lösung von 0.5 g Indazoltriazolen in 40 ccm Wasser färbt sich auf Zusatz von 12 ccm doppelnormaler Lauge bald tiefer und scheidet beim Stehen chamoisgelbe, metallisch schimmernde, anscheinend amorphe Flocken ab, welche sich so schnell vermehren, dass die Flüssigkeit nach drei- bis vier-stündigem Stehen zu einem Magma erstarrt. Sie wurde mit 40 g Wasser verdünnt und filtrirt; das Filtrat kuppelte noch intensiv mit α -Naphtol. Der Niederschlag wurde sehr gründlich ausgewaschen (nachdem das Waschwasser bereits neutral reagirte, noch mit mehr als einem Liter Wasser), über Schwefelsäure und Aetzkali so gut wie möglich¹⁾ im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht und dann analysirt. In Anbetracht der unverbürgten Reinheit des Materials — es liess sich auf keine Weise krystallisirt erhalten — haben die Analysenzahlen nur den Werth ungefährender Orientirung:

0.1144 g Sbst.: 0.0253 g K_2SO_4 .

0.1142 g Sbst.: 32.7 ccm N (15.5°, 726 mm).

K 9.91, N 31.89 pCt.

Kocht man die Substanz kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure, so geht sie bis auf ganz geringe Mengen rothbrauner Flocken mit gelber Farbe in Lösung; auf Zusatz von Kaliumacetat scheidet sich reines Indazoltriazolen in wohlkrystallisirter Form aus.

Indazoltriazolen und kochendes Wasser.

Eine Lösung von 3 g des ersteren in wärmem Wasser wurde von geringen Mengen brauner Zersetzungsproducte filtrirt und nach Verdünnung auf etwa 200 ccm 12 Stunden im Sieden erhalten; nach dieser Zeit war die Kuppelungsfähigkeit erloschen, nach 6 Stunden war sie

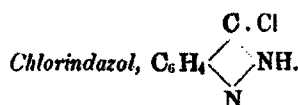
¹⁾ Die Substanz nahm längere Zeit beständig an Gewicht ab, wurde schliesslich annähernd constant, um dann wieder ein klein wenig zuzunehmen.

noch sehr stark. Die anfänglich klare, gelbe Flüssigkeit trübte sich sehr bald und schied einen sich rasch vermehrenden, zum Schluss reichlichen, amorphen, braunen, äusserst feinkörnigen und daher kaum filtrirbaren Niederschlag ab (1.6—1.8 g), welcher trotz wiederholter Versuche nicht in krystallinische Form zu bringen war. Neben ihm fand sich Indazol vor (0.02 g), das durch Dampfdestillation abgetrennt und durch mehrmalige Krystallisation aus siedendem Ligroin (Thierkohle) gereinigt wurde. Es wurde durch den Schmelzpunkt, sowie alle übrigen, charakteristischen Kennzeichen genau identificirt.

Siedende, einfach normale Schwefelsäure (25 ccm) wirkt auf Indazoltriazolen (1 g) ähnlich ein wie reines Wasser; die Kuppelungsfähigkeit war unter diesen Umständen noch nach 15 Stunden deutlich constatarbar und erst nach 20 Stunden ganz erloschen. Neben dem amorphen, braunen Hauptproduct (0.81 g) fand sich auch hier eine mit Dampf flüchtige, aus Ligroin oder Wasser in weissen Nadeln krystallisirende Substanz vor — indess in so minimaler Menge, dass ihre Identität mit Indazol nicht mit voller Sicherheit feststellbar war.

Zwanzigprocentige Schwefelsäure wirkte nicht anders als normale.

Indazoltriazolen und Salzsäure.



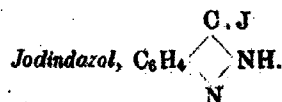
Die schwach gelbe Lösung von (0.2 g) Indazoltriazolen in (20 ccm) concentrirter Salzsäure zersetzt sich auch bei lebhaftem Sieden nur sehr langsam; nach vierstündigem Kochen liess sich noch unverändertes Ausgangsmaterial mittels alkalischer α -Naphthollösung nachweisen; erst nach 6 Stunden blieb die Reaction aus. Aus der nach dieser Zeit durch Glaswolle von wenig Harz abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirten beim Erkalten geringe Mengen Chlorindazol, welche sich durch Verdünnen mit Wasser reichlich vermehrten. Rohproduct 0.14 g vom Schmp. 143.5°, der sich durch einmalige Krystallisation aus siedendem Ligroin auf die constant bleibende Höhe von 148—148.5° bringen liess. Mehrere Centimeter lange, weisse, seidenglänzende, mit Dampf flüchtige, verfilzte Nadeln, sowohl in concentrirten Mineralsäuren als in Aetzlaugen unter Salzbildung löslich. Analyse und Eigenschaften dieser Verbindung sind aus der mehrfach citirten Abhandlung in Liebig's Annalen zu entnehmen.

Die gleichartige Zersetzung der concentrirt salzsauren Lösung des Indazoltriazolens lässt sich schon in der Kälte herbeiführen, wenn man ihr Kuprochlorid oder Kupferpulver hinzufügt. Beide bewirken sofortige, lebhafte Stickstoffentwicklung. Nach Beendigung derselben wurde durch die mit Wasser verdünnte und mit Soda abgestumpfte

Flüssigkeit ein Dampfstrom gesendet, welcher das IZ-Chlorindazol mit sich führte. Nach mehrmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin war es rein.

Auch verdünnte Salzsäure (20 cem einfach normale) verwandelt Indazoltriazolen (1 g) bei lange andauerndem Kochen in Chlorindazol; wie die Naphtolreaction zeigte, war ersteres erst nach 7 — 8-stündigem Sieden völlig zerstört; ausser einem ferrihydroxyartigen Schlamm entstehen in diesem Falle reichliche Harzmengen. In den allerletzten wässrigen Mutterlaugen des Chlorindazols fand sich eine durch Aether extrahirbare und in heissem Wasser leicht lösliche Substanz, welche durch Eisenchlorid intensiv violettroth gefärbt wird. Ob hier ein Phenol der Indazolreihe vorliegt, konnte bei den winzigen Substanzmengen nicht festgestellt werden.

Indazoltriazolen und Jodwasserstoff.



0.5 g Indazoltriazolen wurden in stark verdünnter Salzsäure gelöst und die klare (eventuell filtrirte) Flüssigkeit mit 0.7 g Jodkalium versetzt. Der sich alsbald ausscheidende gelbe Niederschlag des Jodids verwandelt sich ziemlich rasch unter Gasentwicklung in eine schnell dunkler werdende, harzige Masse. Nachdem die Flüssigkeit zur Bindung freien Jods mit etwas schwefliger Säure versetzt und zwei Tage sich selbst überlassen war, wurde sie (nach Hinzufügung von mehr Wasser) kurze Zeit unter Rückfluss gekocht und siedend vom Harz filtrirt, welches überdies noch bis zur Erschöpfung mit kochendem Wasser extrahirt wurde. Die lichtgelben Filtrate schieden beim Erkalten hell grünlich-gelbe, feine Kryställchen ab (Schmp. circa 115°) neben rein weissen, auf der Oberfläche schwimmenden Nadeln (Schmp. 138.5°); letztere sind fast reines, erstere stark verunreinigtes Jodindazol. Die wässrige Lösung zeigte den für IZ-Halogenindazole charakteristischen, phenolartigen Geruch.

Die Reinigung erfolgt zweckmässig durch siedendes Ligroin; unter Hinterlassung nicht ganz unbeträchtlicher Mengen einer hellgelben (wegen Substanzmangel nicht untersuchten) Substanz geht das Jodindazol in Lösung, um sich beim Abkühlen in schönen, glänzenden, aus Nadeln zusammengesetzten Krystallrosetten wieder abzuscheiden; sollten dieselben noch schwach gefärbt sein, so ist die Behandlung mit Ligroin zu wiederholen.

Jodindazol schmilzt bei 139—140°, ist in kaltem Wasser ausserordentlich wenig, in siedendem ziemlich schwer, in kochendem Ligroin mässig leicht, in kaltem schwer und in Aether oder Alkohol leicht

löslich. Natronlauge, in hinreichender Menge angewendet, löst Jodindazol auf, um es auf Zusatz von Säuren wieder abzuscheiden. Auch rauchende Salzsäure nimmt es auf; Wasser zerlegt das Chlorhydrat.

Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sich Jodindazol sublimiren.

0.0767 g Sbst.: 8.05 ccm N (15.5°, 728 mm).

0.0967 g Sbst.: 0.0914 g AgJ.

$C_7H_5N_3J$. Ber. N 11.47, J 52.05.

Gef. » 11.73, » 51.28.

Indazoltriazolen und Bromwasserstoff.

Die Menge der Säure, welche stets in Form des constant siedenden, käuflichen Präparates verwendet wurde, ist auf die Gesamtmenge der Einwirkungsproducte ohne wesentlichen Einfluss; so wurden aus 5 g Triazolen und 200 ccm Bromwasserstoffsäure erhalten 6.74 g, aus 300 ccm — 6.74 g und aus 650 ccm — 6.3 g. Im Folgenden beschreibe ich nur einen, unter Anwendung von 200 ccm ausgeführten Versuch.

Beim Vermischen dieser Quantität mit 5 g Indazoltriazolen scheidet sich zunächst das hübsch krystallisirte Hydrobromid der Base aus, welches bei vorsichtigem Anwärmen allmählich in Lösung geht. Noch vor Erreichung des Siedepunktes beginnt die bald lebhafter werdende und lange andauernde Stickstoffentwicklung; im Kühler condensiren sich Bromtröpfchen. Nach etwa 2 $\frac{1}{4}$ -stündigem Sieden ist die Einwirkung beendigt, wie das Ausbleiben der Kuppelungserscheinung bei Zusatz von α -Naphtholat zeigt; bei dieser Prüfung tritt eine blauviolette Färbung auf, welche, ohne Beziehung zum Naphthol, nur durch das dabei verwendete Aetzkalkali verursacht wird (s. unten).

Die Flüssigkeit wird nun mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt; dabei fallen thonerde-ähnliche Flocken aus, welche bei 100° getrocknet 2.53 g wiegen (A).

Das Filtrat setzt, mit gepulverter Soda übersättigt, eine anfangs harzige, an den Wandungen haftende Fällung, dann grauweiße Flocken ab; beide werden filtrirt (B). Gewicht 3.36 g. Dem Filtrat lassen sich durch öftere (etwa 6-malige) Aetherextraction 0.5 g einer krystallinischen Substanz (E) entziehen.

Die hinterbleibende wässrige Schicht giebt nach dem Uebersäuern an Aether (bei 8–9-maligem Ausziehen) 0.35 g eines krystallisirenden Körpers (S) ab. Gesamtausbeute demnach 6.74 g.

Dibromindazol und Pentabromdiindazol.

A lässt sich in diese beiden Körper zerlegen, am zweckmässigsten mittels verdünnter (1.5-normaler) Natronlauge; man extrahirt damit drei Mal in der Wärme und filtrirt jedesmal nach dem Erkalten; der bromärmere Bestandtheil findet sich auf dem Filter, der andere in

der Lauge. Der gleiche Effect — wenn auch weniger bequem — wird durch fractionirtes Auskochen von A mit Ligroin erzielt; der erste Extract (circa 100 ccm) enthält fast nur das Diindazolderivat.

Dibromindazol wird, um die letzten Beimengungen des Begleiters zu entfernen, mit etwas Ligroin ausgekocht und dann des öfteren aus siedendem Toluol umkrystallisirt, welches die gelöste Substanz beim Abkühlen fast vollständig wieder absetzt. Haarfeine, weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 243.5°, beim Erhitzen fast unzersetzt in feinen, glänzenden Nadeln sublimirend; in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kochender, verdünnter Aetzlauge dagegen leicht löslich; aus letzterer krystallisirt es beim Abkühlen reichlich wieder aus. Löslichkeit:

Wasser: kochend — ziemlich schwer, kalt — äusserst wenig. Alkohol: kalt — leicht, heiss — sehr leicht. Ligroin: kalt — fast gar nicht, heiss — schwer. Aether: kalt — ziemlich leicht. Chloroform: kalt — ziemlich schwierig, heiss — mässig. Rauchende Salzsäure: ziemlich schwierig. Wasser fällt wieder aus. Nitrit färbt die salzsaure Lösung gelb.

0.1969 g Sbst.: 0.2222 g CO₂, 0.0290 g H₂O.


0.2771 g Sbst.: 0.3780 g AgBr.

0.1615 g Sbst.: 15.65 ccm N (19°, 710.5 mm).

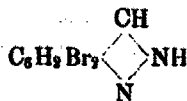
C₇H₄Br₂N₂. Ber. C 30.43, H 1.45, N 10.14, Br 57.97.

Gef. » 30.78, » 1.68, » 10.37, » 58.02.

Unter Berücksichtigung der Thatsache, dass die I₂-Halogen-C.Hal

indazole C₆H₄  NH sich in verdünnten kalten Aetzlaugen auflösen


(s. oben), das vorliegende Dibromindazol aber nicht, kommt man zu dem Schluss, dass die Bromatome des letzteren sich im Benzolkern befinden, wie es die Formel



zum Ausdruck bringt.

E. Fischer und Tafel¹⁾ haben ein Dibromindazol vom Schmp. 239—240° beschrieben, welchem sie zwar vermuthungsweise die Formel

C₆Br

C₆H₃Br  NH beilegen, welches sich aber dennoch mit dem oben

beschriebenen vom Schmp. 243.5° identisch erwies. (Directer Vergleich mit einem von Hrn. Tafel gütigst übersandten Präparat, das,

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 312.

Flocken ab (C). Aus der von C getrennten Flüssigkeit fällt durch Pottasche ein fast weisser, krystallinischer Niederschlag (2 g) D aus, welcher mit dem bereits erwähnten E im Wesentlichen identisch ist und daher mit ihm vereinigt wird. Vor der Vereinigung reinige man E durch Aufnahme in verdünnter Salzsäure (es ist darin fast ganz löslich) und Wiederabscheidung durch Kaliumcarbonat.

D und E sind Indazol; es krystallisirt beim Erkalten der kochenden, mit wenig Kalilauge versetzten Lösung in weissen seideglänzenden Büscheln¹⁾ aus, welche, nochmals aus Wasser und dann aus Ligroin umgelöst, rein sind und durch Schmelzpunkt und alle sonstigen charakteristischen Eigenschaften identificirt wurden. (Directer Vergleich mit einem Typ.)

0.1473 g Sbst.: 0.9801 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

0.0993 g Sbst.: 21.3 ccm N (16°, 721 mm).

C₇H₅N₃. Ber. C 71.18, H 5.08, N 23.71.

Gef. » 70.37, » 5.30, » 23.66.

CH

Bz - Bromindazol, C₆H₃Br NH.

N

Die Substanz C (s. oben unter Indazol) liess sich durch Wasserdampf in eine leicht mit diesem flüchtige C₁, und eine viel schwieriger flüchtige R zerlegen.

C₁, in weissen voluminösen Flocken übergehend, krystallisirte aus erkaltendem Wasser oder Ligroin in weissen, wärzchenartig gruppirten Nadelchen. In beiden Medien in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Ich kann weder für die Constanz des Schmelzpunktes, noch für die Homogenität des nur in sehr, sehr geringer Menge vorliegenden Körpers einstehe. Er löst sich spielend in verdünnter Natronlauge oder Salzsäure; letztere Lösung scheidet auf Nitritzusatz prächtige weissgelbe Krystallflocken (eines Nitrosamins?) aus; die heisse wässrige Lösung zeigt den für Jz-Halogenindazole charakteristischen (schwachen) Phenolgeruch. C₁ löst sich in kaltem Benzol leicht, in Chloroform und Essigester sehr leicht, in Aceton spielend, in kaltem Ligroin schwer auf.

Der nach Entfernung von C₁ hinterbleibende Dampfdestillationsrückstand R setzte beim Erkalten ziemlich reichlich feine, weisse, wollige Nadeln ab, welche, nochmals aus heissem Wasser und Ligroin umkrystallisirt, constant bei 124–125° schmolzen. Glänzende Rosetten, in kaltem Eisessig und Benzol ziemlich leicht, in Chloroform

¹⁾ Das Filtrat ist himmelblau gefärbt und setzt beim Stehen violette Flocken ab. Diese Beimengung ist im Wesentlichen in E enthalten und mit der oben erwähnten identisch.

leicht, in Aceton spielend, in Ligroin oder Wasser in der Hitze mässig, in der Kälte sehr schwer löslich.

Die zur Verfügung stehende Analysensubstanz war so minimal, dass man sich mit Näherungswerthen begnügen musste:

0.0638 g Sbst.: 8.9 ccm N (16.5°, 720 mm).

0.0704 g Sbst.: 0.1076 g CO₂, 0.0178 g H₂O.

0.1210 g Sbst.: 0.1174 g AgBr.

C₇H₅BrN₂. Ber. C 42.46, H 2.54, Br 40.61, N 14.22.

Gef. » 41.68, » 2.81, » 41.23, » 15.31.

Das Bromindazol enthält das Halogenatom im Benzolkern, denn es löst sich in (stark verdünnter) Aetzlauge in der Kälte nicht merkbar auf, wohl aber — wenn auch schwierig — in 1.5-fach normaler Salzsäure. Es erinnert in seinem ganzen Charakter durchaus an das Indazol selbst, auch darin, dass die mineralische Lösung auf Zusatz von Nitrit ein prächtig krystallinisches, citronengelbes Nitrosamin abscheidet, welches sich anfangs wieder löst und erst nach theilweiser Abstumpfung der Säure nicht mehr verschwindet. Wie Indazol, so ist auch dieses Bromderivat mit Wasserdampf ziemlich langsam flüchtig und wie Indazol sublimirt es bereits auf dem Wasserbad.

Soweit man aus der Beschreibung des von E. Fischer und Tafel aus Bromindazolcarbonsäure dargestellten Bromindazols¹⁾ ersehen kann, ist dieses mit dem von mir aus Indazoltriazolen erhaltenen identisch.

Ein Theil des letzteren wurde übrigens ferner noch aus dem oben als H (s. unter Indazol) bezeichneten Antheil gewonnen. Die aus diesem resultirenden Dampfdestillate (1.5—2 L) wurden von H abfiltrirt und mit Sublimat ausgefällt. Der mit Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension entquecksilberte Niederschlag wurde von dem noch darin enthaltenen H durch Krystallisation aus normaler Kalilauge getrennt und erwies sich dann als reines Bromindazol (Schmp. 124—125°).

Aus H eine sicher reine Substanz zu isoliren, war bei den geringen Mengen nicht möglich. Das harzige Rohproduct giebt an einen hindurchgesendeten Dampfstrom weisse Krystallflocken ab, welche aus erkaltendem Wasser oder Ligroin in verfilzten, weissen Nadelchen vom Schmp. 130—131° krystallisiren. Löst man dieselben wiederholt in kalter, verdünnter Kalilauge (ein Theil bleibt ungelöst), fällt sie jedesmal wieder mit Säure aus und krystallisirt sie dann sehr oft aus siedendem Wasser um, so erhöht sich der Schmelzpunkt auf 144°. Ich wage indess nicht zu behaupten, dass dieser dem ganz reinen Präparat eigenthümlich ist.

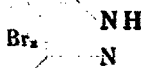
¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 311.

Chloroform, Benzol, Eisessig lösen leicht, Aceton spielend, heisses Wasser mässig, kaltes sehr schwer, kalte verdünnte Aetzlaugen ziemlich leicht, verdünnte Mineralsäuren nicht merkbar. Diese Eigenschaften und der schwache, phenolartige Geruch, welcher beim Erhitzen mit Wasser bemerkbar wird, lassen vermuthen, dass es sich

$$\text{CBr}$$

um ein I₂-Bromindazol, C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \text{N} \end{array}$, handelt.

Endlich noch einige Worte über den in zwei Bestandtheile S₁ und S₂ zerlegbaren Körper S (s. oben); S₁ wurde in analysenreinem Zustand isolirt, aber in so geringer Menge, dass seine Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte. Seine stark sauren Eigenschaften legen es nahe, ihn als ein im Benzolkern mehrfach und zugleich im Azolring bromirtes Indazolderivat,

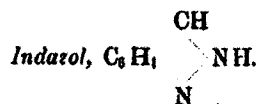
$$\text{C} \cdot \text{Br}$$


anzusprechen.

Er zeichnet sich vor sämmtlichen seiner Begleiter durch die Löslichkeit in allen alkalischen Agentien — einschliesslich Soda und Ammoniak — aus. Durch fractionirtes Auskochen mit Wasser, in welchem das Rohproduct S auch bei Siedetemperatur ziemlich schwer löslich ist (S₁ findet sich in den ersten Auszügen), dann durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus warmem Benzol, von dem es mässig leicht aufgenommen wird, gelang es endlich, ein analysenreines Präparat vom constanten Schmelzpunkt¹⁾ 213° herzustellen, leider nur 5—6 Centigramm. Seideglänzende, bromhaltige, farblose Nadelchen, deren wässerige Lösung Lakmus röthet und mit Sublimat eine auch bei Siedehitze schwer lösliche, krystallinische Fällung giebt.

Aus den späteren Wasserextracten des Rohproducts S wurde der zweite, bei etwa 232° schmelzende Körper S₂ in minimaler Menge herausgeholt.

Indazoltriazolenhydrochlorid und Alkohol.



0.72 g des salzsauren Salzes wurden mit 10 cem Alkohol erwärmt; sie gehen unter lebhafter, auch nach Entfernung der Flamme

¹⁾ Es schmilzt unter beginnender Zersetzung (Gasentwicklung); beim Erkalten an der Wandung strahlige Krystalle.

undauernder Stickstoffentwicklung in Lösung; die gelbe Farbe schlägt aufaugs in Braunroth um, verblasst aber im Verlauf der Reaction bald zu hellem Weingelb; die heisse Flüssigkeit riecht intensiv nach Acetaldehyd und zugleich schwach aromatisch (Anisol?). Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein dickes Oel, welches auf vorsichtigen Zusatz von Wasser erst etwas Harz, dann gelblich-weiße Krystalle abschied, die sich durch Ausäthern des mit Soda abgestumpften Filtrats vermehren liessen. Durch Krystallisation aus kochendem Wasser gereinigt, erwies sich das Reactionsproduct (0.38 g) als Indazol mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften.



4.5 g Dimethyl-Iz-Amidoindazol, welches aus Diazomesidin nach der in der mehrfach erwähnten Annalen-Abhandlung mitgetheilten Vorschrift zu erhalten ist, werden in 45 ccm doppelt normaler + 9 ccm concentrirter Salzsäure + 65 ccm Wasser gelöst und unter äusserer Eiskühlung mit 21 ccm 10-procentiger Natriumnitrit-Lösung (theor.: 19.4) diazotirt. Das zunächst sich ausscheidende Dimethylindazoldi-



azohydroxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O} \cdot \text{OH}$ löst sich bei flüssigem Rühren in

dem Maasse, wie die Zimmertemperatur erreicht wird, vollständig auf. Versetzt man die von einigen unwägbaren Flocken abfiltrirte, klare, gelbe Lösung mit concentrirter Kaliumacetatsolution (33 g Salz enthaltend), so tritt zu allererst eine milchige Trübung ein, welche sich aber im Verlauf weniger Minuten in einen steifen, glänzend gelben Krystallbrei verwandelt. Nach 10 Minuten langem Stehen saugt man ab und trocknet den mit kaltem Wasser gewaschenen Filterinhalt (4.43 g) auf Thon. Den in Lösung verbliebenen Antheil sammelt man durch mehrmalige Aetherextraction; auch hier lasse man die letzten Aetherreste freiwillig bei Lichtabschluss verdunsten. Gesamtausbeute 4.7 g statt der berechneten 4.8. Zur Reinigung wird das Präparat in ganz kleinen Portionen aus siedendem Ligroin umkrystallisirt¹⁾.

Dimethylindazoltriazolen bildet lange, seideglänzende, lichtempfindliche Nadeln von goldgelber Farbe, welche bei 80–81° schmelzen,

¹⁾ Wobei geringe Zersetzung (Bildung von in Ligroin unlöslichem Harz und Gasentwicklung) nicht zu vermeiden ist. Auch hier dürfte sich Auflösen in Salzsäure und Wiederausfällung durch Kaliumacetat mehr empfehlen (s. oben).

mit Wasserdampf theilweise unzersetzt¹⁾ flüchtig sind und sich bei höherer Temperatur — etwa von 120° an — unter Gasentwicklung zersetzen. Schnell erhitzt, verpuffen sie schwach. In Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol sind sie sehr leicht, in Essigester leicht, in heissem Ligroin ziemlich, in kaltem schwer löslich; kochendes Wasser nimmt sie sehr reichlich auf und setzt sie beim Erkalten grösstentheils unverändert wieder ab.

Die Substanz zeigt wie das Homologe einen eigenthümlichen (nicht von Jedermann gleich gut wahrnehmbaren) Geruch und erregt Kratzen im Schlund; ihr Staub reizt zum Niesen.

Aetherische Jodlösung wird durch Dimethylindazoltriazolen nicht entfärbt.

0.1519 g Sbst.: 0.3484 g CO₂, 0.0566 g H₂O.

0.0856 g Sbst.: 26.2 ccm N (15.5°, 702 mm).

0.0857 g Sbst.: 26.1 ccm N (15°, 706 mm).

C₉H₈N₄. C 62.79, H 4.65, N 32.56.

» 62.55, » 4.16, » 32.96, 33.04.

Dimethylindazoltriazolen löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf. In dieser Lösung erzeugt:

Jodwismuth-Jodkalium: einen voluminösen, orangerothen, grün-schimmernden Niederschlag,

Jod-Jodkalium: grünschwarze Flocken,

Phosphorwolframsäure: dicke, grünlich-bellgelbe Fällung.

Platinchlorid: je nach der Concentration mehr oder minder bald erfolgende körnige Ausscheidung, aus glänzenden, kleinen Nadelchen bestehend.

Silbernitrat bewirkt in der wässrigen Lösung einen in kaltem Wasser äusserst wenig und auch in kochendem ziemlich schwer löslichen, gelblichen Niederschlag (wahrscheinlich C₉H₈N₄ · AgNO₃ s. oben), Sublimat eine ähnlich aussehende, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche Fällung, welche sich beim Erwärmen zusammenballt und in seidenglänzenden, gruppenweis angeordneten Nadelchen krystallisirt.


Die wässrige Lösung scheidet auf Zusatz von Aetzalkalien bei längerem Stehen dunkle, violetschwarze, metallisch grün schimmernde Flocken in reichlicher Menge ab, welche vermuthlich dem oben erwähnten Indazoltriazolenderivat analog sind. Durch schnelles Lösen in warmer Salzsäure und darauffolgenden Zusatz von Kaliumcarbonat lassen sie sich in Dimethylindazoltriazolen zurückverwandeln.

¹⁾ Kochendes Wasser zersetzt nur allmählich, daher die Substanz nach etwa 5 Min. zum weitaus grössten Theil in glänzenden Nadelbüscheln rein auskrystallisirte. Die Abscheidung findet immer erst nach einigem Stehen statt.

Letzteres lässt sich übrigens auch aus dem freien Diazohydroxyd
 $C \cdot N_2 \cdot OH$

$(CH_3)_2 C_6H_2$ NH darstellen; man braucht dieses nur (am besten
 N

in frisch gefülltem Zustand) durch kurzes, einige Minuten dauerndes
 Schütteln mit mässig verdünnter Mineralsäure in Lösung zu bringen
 und die von wenigen Flocken filtrirte Flüssigkeit mit essigsaurem
 Kalium zu versetzen; das Triazolen fällt dann schön krystallisirt aus.

$C \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(OH)$
Dimethylindazolylazo-β-Naphtol, $(CH_3)_2 C_6H_2$ 

Dimethylindazoltriazolen kuppelt mit Phenolen und aromatischen
 Basen unter den verschiedenartigsten Versuchsbedingungen. Der
 β-Naphtolfarbstoff fiel (0.46 g) in dicken, braunen, grünschimmernden
 Flocken aus, als 0.29 g des in Alkohol gelösten Diazokörpers zu einer
 alkalischen Lösung von 0.24 g Naphtol gefügt wurden. Durch Kry-
 stallisation aus siedendem Alkohol und dann aus Xylol — beide lösen
 selbst kochend ziemlich schwer — ist er leicht zu reinigen.

Sehr viel zweckmässiger stellt man ihn ohne Anwendung von
 Lauge — einfach durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Com-
 ponenten — dar; zur Vervollständigung der Reaction erwärme man
 die Flüssigkeit, welche sich sehr bald mit den Farbstoffkrystallen er-
 füllt, noch eine halbe Stunde auf dem Dampfbad. Das Product ent-
 steht in theoretisch berechneter Menge und bedarf nicht des Umkry-
 stallisirens, denn es ist unmittelbar analysenrein.

Kleine rothbraune Nadeln mit metallisch goldgrünem Oberflächen-
 schimmer, welche, in ein 180° heisses Bad getaucht, bei 266—267°,
 langsam erhitzt bis zu 6° niedriger (unter Zersetzung) schmelzen.
 Löslich in englischer Schwefelsäure mit indigoblauer, durch einen
 Tropfen Wasser in Gelbroth, durch ein Salpeterkryställchen in
 Fuchsinroth umschlagender Farbe. Die vollständige Analyse des
 Farbstoffs findet sich in der mehrfach erwähnten Annalen-Abhandlung
 (pag. 331.)

Monomethylindazoltriazolen, CH_3 

0.2 g Monomethylamidoindazol, aus diazotirtem, asymmetrischem
 Xylidin nach den Angaben in Liebig's Annalen¹⁾ erhältlich, wurden
 in 2.2 ccm doppelt normaler + 0.5 ccm concentrirter Salzsäure +
 3.5 ccm Wasser gelöst und unter äusserer Eiskühlung mit 1.1 ccm

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 366.

10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt. Da die dicke eigelbe Fällung des freien Diazohydroxyds auch beim Rühren nicht vollständig in Lösung ging, wurden weitere 0,5 ccm concentrirte Salzsäure nebst 2 ccm Wasser zugefügt. Nach einstündigem, durch öfteres Schütteln unterbrochenem Stehen waren nur noch unwägbare Spuren suspendirt; man filtrirte und schied das Triazolen durch eine concentrirte Lösung von 5 g Kaliumacetat in Form hell chamoisgelber, feiner, atlasglänzender Nadeln ab (0,15 g vom Schmp. 104,5–105,5°). Der Rest wurde durch Aether gesammelt, wobei die oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln zu beachten sind.

Einmal aus hochsiedendem Ligroin durch kurzes Aufkochen umkrystallisirt — man nehme auch hier jeweilen nur kleine Substanzmengen — ist das Methylindazoltriazolen rein. Es erscheint in Aggregaten gelber, rechteckiger Krystallplatten, schmilzt bei 105,5–106,5° und gleicht in seinem ganzen Verhalten den beiden Homologen. Aus Wasser krystallisirt es in feinen, federbartartig aneinander gereihten Nadeln.

Es löst sich spielend in Aceton und Chloroform, sehr leicht in heissem, leicht in kaltem Alkohol und in Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwer in kaltem Wasser oder kaltem Ligroin. Mit ersterem gekocht, erzeugt es — ganz wie die Homologen — Kratzen im Schlund und Hustenreiz; doch ist diese Wirkung auch hier individuell verschieden.

Gegen Aetzalkalien verhält sich Methylindazoltriazolen nach Art seines niederen Homologen (s. oben).

Hrn. Dr. Jens Müller danke ich herzlich für seine ebenso hingebungsvolle wie geschickte Assistenz.

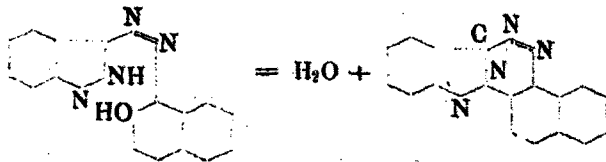
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

271. Eug. Bamberger: Ueber Anhydrisirung von β -Naphthol-Azofarbstoffen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Beim Umkrystallisiren des in der vorausgehenden Abhandlung beschriebenen Indazolylazo- β -naphthols aus Amylalkohol wurde zufällig die Beobachtung gemacht, dass dasselbe in eine heller gefärbte Substanz überzugehen vermag, deren Zusammensetzung sich von der des Naphtholfarbstoffs durch den Mindergehalt der Elemente des Wassers unterscheidet. Dieser mit unerwarteter Leichtigkeit zu verwirklichende,

meines Wissens auf dem Gebiet der Azofarbstoffe noch nicht beobachtete Anhydrisierungsprocess führt, wie die Gleichung



zeigt, zur Bildung eines pentacyclischen Ringsystems, das in Ermangelung eines geeigneteren Namens als Indazolylazo- β -naphthol-anhydrid bezeichnet werden möge. Der neue »Azokohlenwasserstoff« ist ausserordentlich beständig, noch weit oberhalb seines hochgelegenen Schmelzpunkts stabil, mit ganz schwach basischen Eigenschaften ausgestattet und im Gegensatz zu seiner Stammsubstanz in aromatischen Medien, wie Benzol, Toluol, Xylol, mit gelbgrüner Fluorescenz löslich.

Die Anhydridbildung erfolgt beim Erhitzen des Indazolylazo-naphthols mit Solventien der verschiedensten Art (Wasser, Aethylalkohol, Fuselöl, Eisessig, Chloroform, Aceton, Aether, Xylol, Cumol, Ligroin). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Beschaffenheit des Lösungsmittels¹⁾ abhängig. Ordnet man dieselben nach Maassgabe der Reaktionsgeschwindigkeit in eine Reihe, so finden sich an einem Ende als besonders wirksam die hydroxyhaltigen Solventien, Eisessig, Aethyl- und Amyl-Alkohol, am anderen Ende die Kohlenwasserstoffe Xylol, Cumol, Ligroin, deren Beschleunigungsvermögen auffallend gering ist; Chloroform schliesst sich den Alkoholen, Aceton den sauerstofffreien Medien an; Aether steht zwischen beiden. Ich betone, dass diese Angaben nur den Werth ungefährer Orientirung haben, da sie nicht auf exacten dynamischen Messungen beruhen; letztere dürften übrigens unschwer durchführbar sein, denn die Auswerthung der in bestimmter Zeit umgewandelten Menge wird bei dem verschiedenen Verhalten des Farbstoffs und seines Anhydrids gegen Alkalien kaum auf Schwierigkeiten stossen: der Farbstoff löst sich in Alkalien auf, das Anhydrid nicht.

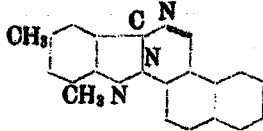
Das Wasser ist in obige Solventienreihe nicht mit aufgenommen worden, da es selbst kochend den Farbstoff nur wenig zu lösen vermag und in Folge dessen unter besonderen, einen Vergleich mit den übrigen Medien nicht wohl zulassenden Bedingungen zur Wirkung gelangt. Ich habe festgestellt, dass auch destillirtes Wasser den

¹⁾ Vielleicht ist auch hier die Dielektricitätsconstante des lösenden Mediums von Bedeutung — wie bei den Isomerisationen der Formylphenyllessigester (W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 291, 179).

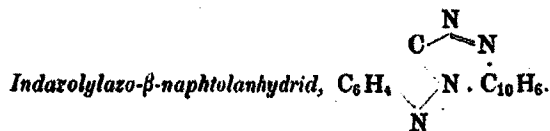
Oxyazokörper bei längerem Erhitzen auf etwa 160° vollständig in das cyclische Anhydrid umwandelt.

Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist — wie zu erwarten — sehr erheblich: während (um nur ein Beispiel zu nennen) gewöhnlicher Alkohol bei seinem Siedepunkt trotz 14-stündiger Reaktionsdauer ohne merkbare Einwirkung blieb, anhydrierte er den Farbstoff bei 130—140° innerhalb 4 Stunden bis auf die letzte Spur. Es ist auch lediglich eine Folge des Temperatureinflusses, wenn siedender Amylalkohol unter denselben Umständen eine quantitative Umsetzung herbeiführt, unter welchen siedender Aethylalkohol unwirksam ist.

Die Anhydrisirungsfähigkeit ist vermuthlich eine Klasseneigenthümlichkeit der Indazolylazo- β -naphtholfarbstoffe, wenigstens habe ich auch das Dimethylhomologon des oben erwähnten Oxyazokörpers in das entsprechende pentacyclische System



überführen können, das dem nichtmethylirten Anhydrid zwar sehr ähnlich ist, sich aber in aromatischen Kohlenwasserstoffen ohne die für Ersteres charakteristische Fluorescenzerscheinung auflöst. Auch in diesem Fall wurde der oben erörterte Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und chemischer Natur des lösenden Mediums festgestellt.



3 g Indazolylazo- β -naphthol wurden 7 Stunden lang — nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden war die Reaction noch unvollständig — mit siedendem Amylalkohol digerirt; aladann war die Lösung rein orangegelb geworden und beim Abkühlen schieden sich goldgelbe, seideglänzende, zu Büscheln angeordnete, verfilzte Nadeln von analysenreinem Anhydrid ab, deren Gewicht (2.78 g) das von der Theorie geforderte (2.81 g) fast erreichte; weitere 0.15 g etwas harziger Partien liessen sich aus dem Filtrat gewinnen.

Der Azokohlenwasserstoff schmilzt bei 249°, jedoch zum Unterschied von dem Naphtholfarbstoff, aus dem er entsteht, ohne Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit fuchsinrother Farbe, ähnlich rauchende Salzsäure; auf Wasserzusatz fällt er wieder in gelben Flocken aus. Benzol, Toluol, Xylol nehmen ihn mit gelbgrüner Fluorescenz auf. Löslichkeit:

Chloroform: kalt mässig, heiss sehr leicht. Eisessig: kalt schwer, warm mässig (1 g in ca. 75–80 ccm). Ligroin: auch heiss schwer. Xylol: kochend leicht, kalt ziemlich. Alkohol: auch heiss ziemlich schwer. Aceton: heiss schwer, kalt sehr schwer. Amylalkohol: heiss ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0.1934 g Sbst.: 0.5346 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

0.1920 g Sbst.: 0.5309 g CO₂, 0.0635 g H₂O.

0.1355 g Sbst.: 25.55 ccm N (0°, 711 mm).

C₁₇H₁₀N₄. Ber. C 75.55, H 3.70, N 20.74.

Gef. » 75.89, 75.41, » 3.58, 3.67, » 20.74.

Anhydrisirung mittels anderer Medien.

1. Aethylalkohol.

0.5 g Farbstoff + 50 ccm Alkohol. 13-stündiges Sieden unter Rückfluss. Keine Veränderung.

0.5 g Farbstoff + 20 ccm Alkohol. 8 Stunden im Rohr auf 130–140° erhitzt. Anhydrisirung vollständig.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Alkohol. 3 1/2 Stunden auf 130–135° erhitzt. Anhydrisirung fast vollständig (0.07 g Anhydrid.)

2. Eisessig.

0.47 g Farbstoff + 25 ccm Eisessig. 3/4-stündiges Sieden unter Rückfluss. Anhydrisirung vollständig.

3. Wasser.

0.19 g Farbstoff + 20 ccm Wasser. 8 1/2 Stunden auf 130–135° erhitzt. Nur ganz geringe Anhydrisirung.

Nach weiterem 8-stündigem Erhitzen auf 160–165° Anhydrisirung vollständig.

4. Chloroform.

0.2 g Farbstoff + 10 ccm Chloroform. 8 1/2 Stunden auf 130–135° erhitzt. Anhydrisirung vollständig.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Chloroform. 3 1/2 Stunden auf 130–135° erhitzt. Anhydrisirung vollständig (geringe Verharzung).

5. Xylol.

0.3 g Farbstoff + 40 ccm Xylol. 10-stündiges Sieden unter Rückfluss. Fast keine Veränderung.

6. Cumol.

0.24 g Farbstoff + 35 ccm Cumol. 9-stündiges Sieden unter Rückfluss. Keine Veränderung (ganz geringe Verharzung).

7. Ligroin.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Ligroin. 15-stündiges Erhitzen auf 130–135°. Keine Veränderung (vielleicht spurenweise Anhydrisirung).

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Ligroin. Auf 160–170° erhitzt. Nach 9 Stunden theilweise, nach 17 Stunden völlige Anhydrisirung (wenig Harz).

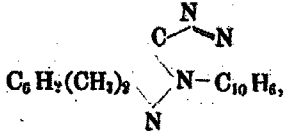
8. Aceton.

0.16 g Farbstoff + 10 ccm Aceton. 10 Stunden auf 130° erhitzt. Da äusserlich keine Veränderung wahrnehmbar, wurde noch weitere 8 Stunden auf 160—165° erhitzt. Selbst dann war der weitaus grösste Theil noch unverändert. Etwa 0.05 g Anhydrid.

9. Aether.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm trockner Aether. 15 Stunden auf 130—135° erhitzt. Keine Veränderung.

0.1 g Farbstoff + 10 ccm Aether. 9 Stunden auf 160—170° erhitzt. Umwandlung in das Anhydrid vollständig. (Theilweise Verharzung.)

Dimethylindazolylazo-β-Naphtolanhydrid,

entsteht beim Erhitzen des Dimethylindazolylazo-β-naphtols¹⁾ mit Solventien verschiedenster Art.

0.5 g wurden in 37 ccm kochenden Eisessigs eingetragen. Aus der klaren Lösung beginnt, ohne dass die Flamme entfernt wird, sehr bald das orangegelbe Anhydrid unter Aufhellung der Flüssigkeit auszukristallisiren. Obwohl die Reaction nach 10—15 Min. langem Erhitzen zur Hauptsache beendet ist, setzte man das Sieden noch $\frac{3}{4}$ Stunden fort; nach dem Erkalten wurden 0.37 g analysenreines Anhydrid abfiltrirt; der Rest — weniger rein — konnte der Mutterlauge entnommen werden.

Orangegelbe, verfilzte Nadelchen, bei 267° ohne Zersetzung schmelzend. Concentrirte Schwefelsäure löst blauviolett; wenig Wasser wandelt zunächst in blautichiges Roth um, mehr Wasser fällt gelbe Anhydridflocken. Concentrirte Salzsäure färbt die Substanz rothviolett unter Abscheidung des schwerlöslichen Chlorhydrats; Wasser, in der Kälte ohne sichtbare Wirkung, veranlasst erst beim Erwärmen Hydrolyse. Löslichkeit:

Alkohol: heiss schwer, kalt sehr schwer. Xylol: warm ziemlich, kalt schwer. Amylalkohol: kalt sehr schwer, warm mässig. Eisessig: ähnlich wie Amylalkohol (anscheinend etwas leichter). Aceton: warm ziemlich schwer, kalt sehr schwer löslich. Chloroform: heiss leicht, kalt ziemlich leicht. Ligroin: kalt sehr schwer, warm ziemlich schwer.

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mittheilung.

0.1420 g, 0.4008 g CO₂, 0.0641 g H₂O.

C₁₉H₁₄N₄. Ber. C 76.51, H 4.70. Gef. C 76.96, H 5.00.

Anhydrisirung mittels anderer Medien.

1. Amylalkohol.

0.4 g Farbstoff + 50 ccm Amylalkohol: 16-stündiges Sieden unter Rückfluss. Umwandlung fast vollständig: 0.84 g Anhydrid. Der geringe Rest unveränderter Farbstoff.

2. Aethylalkohol.

0.2 g Farbstoff + 10 ccm Alkohol. Obwohl Umwandlung nach 1½ Stunden langem Erhitzen auf 130–135° anscheinend beendet, weitere 9 Stunden erhitzt. Anhydrisirung vollständig.

Nach 12-stündigem Sieden unter Rückfluss (0.2 g Farbstoff + 20 ccm Alkohol) keine Veränderung.

3. Wasser.

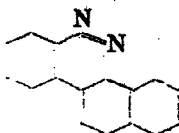
0.1 g Farbstoff + 10 ccm Wasser. Nach siebenstündigem Erhitzen auf 160–170° etwa zur Hälfte umgewandelt. Nach weiterem 15-stündigem Erhitzen Anhydrisirung fast vollständig.

4. Xylol.

0.47 g Farbstoff + 50 ccm Xylol. Nach achtstündigem Sieden unter Rückfluss fast unverändert.

0.05 g Farbstoff + 5 ccm Xylol. 16 Stunden auf 160–170° erhitzt. Reines Anhydrid isolirbar, indess — wegen starker Verharzung — in nur geringer Menge.

Einige Versuche, Phenylazo-β-Naphtol zu dem Ringsystem



zu anhydrisiren, verliefen resultatlos.

Bei dieser kleinen Untersuchung hatte ich mich der trefflichen Mitwirkung meiner Assistenten, der Hrn. Doctoren Jens Müller und Bogdan Szolayski zu erfreuen.

Zürich. Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

272. Eug. Bamberger: Notizen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Ich theile im Nachfolgenden einige unter sich in keinem Zusammenhang stehende Beobachtungen — meist älteren Datums — mit, in der Voraussetzung, dass sie vielleicht für den Einen oder Andern von Interesse sind.

Acetylierung von α -Naphthylamin.

Gattermann erwähnt in einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾, dass er α -Naphthylamin zum es zu charakterisiren, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in α -Acetnaphthalid umgewandelt habe, das den Schmp. 159° ergab. Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass dieses Verfahren zu Irrthümern Anlass geben kann. Man erhält nämlich bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von α -Naphthylamin (1 Mol.-Gew.) in Essigsäureanhydrid (2.5—3 Mol.-Gew.) neben der bekannten Acetylverbindung sehr erhebliche Mengen (über 50 pCt. der verwendeten Base) eines etwa 30° niedriger schmelzenden Körpers, welcher beim Erwärmen mit Kalilauge zu Acetnaphthalid (Schmp. 159°) verseift wird und das bisher unbekannte Diacetylderivat, $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_3O)_2$, darstellt.

0.2552 g Subst.: 0.6933 g CO_2 , 0.1302 g H_2O .0.2530 g Subst.: 0.6865 g CO_2 , 0.1331 g H_2O .

0.1507 g Subst.: 9 ccm N (25°, 722 mm).

0.1894 g Subst.: 10.9 ccm N (24°, 725 mm).

 $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_3O)_2$. Ber. C 74.00, H 5.73, N 6.17.

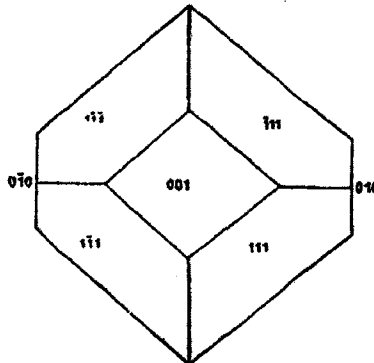
Gef. » 74.09, 74.00, » 5.67, 5.84, » 6.27, 6.11.

Dieses bei 128—129° schmelzende und in Ligroin oder Alkohol bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte schwer lösliche Naphthylaminderivat ist durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; bei langsamer Ausscheidung erscheint es in prachtvollen, wasserhellen, glasglänzenden Säulen, über welche Hr. Prof. Grubenmann Folgendes mittheilt:

System: rhombisch.

(111). (010). (001) — P. ∞ P ∞ . 0 P. $110 - \bar{1}\bar{1}0 = 100^\circ 30'$ $110 - \bar{1}\bar{1}0 = 79^\circ 30'$ $111 - \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 131^\circ 30'$ (appr.) $111 - 001 = 129^\circ$

Die Grösse von (001) 0 P wechselt stark. Die optische Axenebene liegt \parallel (100) ∞ P ∞ .

¹⁾ Diese Berichte 32, 1157.

β -Naphthylamin und Anilin liefern bei gleichartiger Behandlungsweise zwar ebenfalls Diacetyl-derivate, indess in nicht annähernd so grossem Betrage wie α -Naphthylamin.

Benzolsulfonirung von α s. Alkylphenylhydrazinen.

Die bekannte Hinsberg'sche Methode der Trennung primärer und secundärer Basen (erstere geben alkalilösliche, letztere alkaliumlösliche Benzolsulfonyl-derivate) ist nicht immer zuverlässig. Wenn man α s. Methylphenylhydrazin mit Benzolsulfochlorid und Aetzlauge schüttelt, so entsteht neben dem normalen, alkalilöslichen Reactionsproduct¹⁾ $C_6H_5.N(CH_3).NH(SO_2C_6H_5)$ vom Schmp. 131.5—132° ein alkaliumlösliches, welches sich als Dibenzolsulfonyl-Methylphenylhydrazin erwies²⁾ und welches sich leicht aus dem fertigen Monacyl-derivat herstellen lässt, wenn dasselbe der Schotten-Baumann'schen Reaction unter Anwendung von Benzolsulfochlorid unterworfen wird. Es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol reichlich in glänzend weissen, harten Prismen vom Schmp. 169—170° und ist leicht in Benzol, schwer in Ligroin und kaltem Weingeist löslich. Heisses alkoholisches Kali verseift es zur monobenzolsulfonirten Base.

0.1573 g Sbst.: 0.3250 g CO_2 , 0.0643 g H_2O .

0.1152 g Sbst.: 0.2389 g CO_2 , 0.0490 g H_2O .

0.1306 g Sbst.: 0.1587 g $BaSO_4$.

0.1249 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 717 mm).

$C_6H_5.N(CH_3).N(SO_2.C_6H_5)_2$.

Ber. C 56.71, H 4.47, S 15.92, N 6.97.

Gef. » 56.35, 56.55, » 4.54, 4.71, » 16.18, » 7.02.

Das Mengenverhältniss von Mono- und Di-Acylverbindung, welches bei der Benzolsulfonirung erhalten wird, hängt natürlich von den Versuchsbedingungen ab.

Aethylphenylhydrazin verhält sich wie sein Homologes. Auch hier entsteht neben dem (noch unbekanntem) alkalilöslichen Benzolsulfoäthylphenylhydrazid — dasselbe bildet weisse, bei 96° schmelzende Nadeln, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwer in Ligroin löslich — das nicht salzbildende Diacyl-derivat. Es krystallisirt aus Alkohol oder Ligroin beim Abkühlen reichlich in Form weisser, gezackter Nadeln vom Schmp. 140—141°.

0.1818 g Sbst.: 0.3873 g CO_2 , 0.0804 g H_2O .

0.1357 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 722 mm).

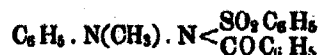
$C_6H_5.N(C_2H_5).N(SO_2.C_6H_5)_2$. Ber. C 57.70, H 4.81, N 6.73.

Gef. » 58.10, » 4.91, » 7.53.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 372.

²⁾ Der Versuch ist von Hrn. Stiegelmann ausgeführt worden. Ein kleiner Fehler in den Analyseergebnissen hat ihn an der richtigen Interpretation des Vorgangs verhindert. (Vergl. seine Dissertation S. 116.)

Schüttelt man eine verdünnte, ätzalkalische Lösung von Benzolsulfonmethylphenylhydrazin mit Benzoylchlorid, so scheidet sich sehr bald ein krystallinisches Product aus, welches aus erkaltendem Alkohol in flachen, benzoesäureähnlichen Nadeln vom Schmp. 119° anschießt und ohne Zweifel das Diacylderivat von der Formel



darstellt.

Die Hinsberg'sche Methode ist also — zum mindesten bei asymmetrischen Alkylphenylhydrazinen — mit Vorsicht anzuwenden¹⁾.

Nachweis von Hydroxylamin.

Es war mir vor einigen Jahren darum zu thun, kleine Mengen dieser Substanz nachzuweisen und zwar auf charakteristischere Weise, als dies mit den üblichen Mitteln (Fehling's Lösung, Sublimat und Aetzlaugung . . .) möglich ist. Ich suchte nach einer auf der Atomgruppe (NH. OH) beruhenden Farbreaction und fand eine solche, indem ich das Hydroxylamin in Benzhydroxamsäure verwandelte und letztere durch die bekannte, violette Eisenreaction identificirte. Das von Lossen angegebene Verfahren zur Darstellung dieser Säure erwies sich für diagnostische Zwecke als unbrauchbar, vielleicht, weil bei der Behandlung von Hydroxylamin mit Benzoylchlorid und Soda neben der Monobenzhydroxamsäure die, keine Eisenreaction gebende, Dibenzhydroxamsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N.O. CO C}_6\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array})$, Benzylester der Benzhydroxamsäure) in allzu reichlicher Menge entsteht.

Diesem Uebelstand kann man leicht abhelfen, indem man das Natriumcarbonat durch das Acetat ersetzt; auf solche Weise ist es möglich, noch Spuren von Hydroxylamin in einer Flüssigkeit scharf zu erkennen. Das nachfolgende Verfahren dürfte nicht nur charakteristischer, sondern auch erheblich empfindlicher sein, als die bisher üblichen:

Die zu prüfende (meist mineralsaure) Lösung wird mit überschüssigem Acetat vermischt und mit einer Spur Benzoylchlorid, das man zweckmässig mit einem feinen Glasstab einführt, bis zum Verschwinden des stechenden Geruchs, d. h. etwa eine Minute geschüttelt; darauf setzt man etwas verdünnte Salzsäure²⁾ und einige Tropfen

¹⁾ Seitdem diese Beobachtungen im hiesigen Laboratorium gemacht wurden, sind Erfahrungen ähnlicher Art von Solonina mitgetheilt worden (Chem. Centralblatt 1897 (II) 848), worauf mich der Herr Redacteur dieser Zeitschrift freundlichst aufmerksam machte.

²⁾ Damit dadurch das störende Roth des Ferriacetats zum Verschwinden gebracht wird; man vermeide einen unnütz grossen Ueberschuss an Salzsäure.

Ferrichloridlösung hinzu. Enthielt die Flüssigkeit Hydroxylamin, so erscheint eine violettere Färbung, besonders deutlich erkennbar, wenn man durch den Inhalt des Reagenzglases von oben nach unten auf eine weisse Folie hinabsieht.

Begreiflicher Weise ist die Reaction nicht nur dem Hydroxylamin selbst, sondern auch seinen β -Substitutionsproducten (z. B. $\text{CH}_3\text{.NH.OH}$) eigen; in der Regel wird aber eine Verwechslung mit solchen nicht zu befürchten sein.

Es darf indess nicht verschwiegen werden, dass diese Farbenerscheinung durch Anwesenheit gewisser Substanzen verhindert wird; ein negatives Ergebniss spricht also nicht unbedingt für die Abwesenheit des Hydroxylamins.

Nachweis und Abscheidung von Aldehyden und Ketonen.

Für diese Zwecke benutze ich seit einer Reihe von Jahren das nach der Bamberger-Kraus'schen Vorschrift¹⁾ sehr leicht zugängliche Paranitrophenylhydrazin, welches ich auch den Fachgenossen empfehle. In der Regel füge ich die wässrige Lösung des Chlorhydrats der — wenn möglich ebenfalls wässrigen — Lösung des Untersuchungsobjectes hinzu; ist dies Verfahren nicht angängig, so kommt die freie Base in alkoholischer, essigsaurer etc. Lösung zur Anwendung.

Das Paranitrophenylhydrazin dürfte vor dem für gleiche Zwecke benutzten *p*-Bromphenylhydrazin und vor dem Semicarbazid vielleicht den Vorzug besitzen, dass sich die ihm entsprechenden Hydrazone im Allgemeinen nicht nur durch Krystallisationsfähigkeit, sondern auch durch angenehme Löslichkeitsverhältnisse auszeichnen.

Manche *p*-Nitrophenylhydrazone sind so stark sauer, dass sie sich in wässrigen Aetzlaugen auflösen; derartige Salzlösungen sind intensiv gefärbt: die des Aceton- und des Acetaldehyd-Nitrophenylhydrazons sind tiefroth²⁾, die des Formaldehydnitrophenylhydrazons violetter; die *p*-Nitrosazone der Glucose und der Lactose werden mit tieferblauer Farbe von Natronlauge aufgenommen. (Vgl. die folgende Mittheilung von E. Hyde.)

Die Alkalisalze der *p*-Nitrophenylhydrazone vieler aromatischer Aldehyde und Ketone pflegen durch Wasser so stark hydrolytisch zerlegt zu werden, dass die Färbungen der Salze in wässrigen Laugen

¹⁾ Diese Berichte 29, 1834.

²⁾ Auch β -Formyl-, β -Acetyl-, β -Benzoyl-*p*-Nitrophenylhydrazin werden von wässrigen Aetzlaugen mit tieferer Farbe aufgenommen. Vergl. die nachfolgende Mittheilung von E. Hyde.

entweder garnicht oder doch nur schwach zum Vorschein kommen; sie werden erst bei Zusatz von Alkohol stark bemerkbar. Das gilt z. B. für die Nitrohydrazone des Benzaldehyds, des *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyds, des Zimtaldehyds, des Acetophenons und Benzophenons, des Phenanthrenchinons.

Vorzüglich eignet sich *p*-Nitrophenylhydrazin beispielsweise zum Nachweis und zur Abscheidung selbst ganz geringer Mengen von Aceton¹⁾ oder Formaldehyd; äusserst verdünnte, wässrige Lösungen reagieren noch bei Zusatz der salzsauren Base nach kurzem Stehen oder beim Anwärmen. Das bisher unbekannte Formaldehyd *p*-Nitrophenylhydrazon — zum Unterschied vom entsprechenden Phenylhydrazinderivat²⁾ normal zusammengesetzt — krystallisirt aus erkaltendem Benzol in moosartig gruppirten, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 181—182°. In Benzol und Alkohol selbst bei Siedetemperatur ziemlich schwer löslich. Kochendes Wasser nimmt es spärlich, aber merkbar auf und setzt es beim Erkalten in flimmernden Nadelchen ab.

0.2296 g Sbst.: 0.4279 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

0.1277 g Sbst.: 0.2899 g CO₂, 0.0512 g H₂O.

0.1053 g Sbst.: 25.2 ccm N (701 mm, 18°).

0.0560 g Sbst.: 13.2 ccm N (709 mm, 16°).

CH₂:N₂H.C₆H₄.NO₂. Ber. C 50.91, H 4.24, N 25.45,
Gef. » 50.83, 51.22, » 4.21, 4.45, » 25.39, 25.85.

p-Nitrophenylhydrazin ist dem von E. Fischer³⁾ zur Erkennung von Zuckerarten empfohlenen *p*-Bromphenylhydrazin, welches sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren zersetzt, durch seine Haltbarkeit überlegen; ich bewahre ein Präparat schon mehr, als 7 Jahre unverändert auf.

Da diese Substanz in Zukunft vielleicht häufiger zum Nachweis von Ketoverbindungen Anwendung finden wird, so habe ich Hrn. Hyde zur Darstellung einer grösseren Anzahl von *p*-Nitrophenylhydrazonen veranlasst, damit dieselben für Identificirungszwecke herangezogen werden können. Er berichtet darüber in der nachfolgenden Mittheilung.

¹⁾ Bamberger und Sternitzky, diese Berichte 26, 1306.

²⁾ Das normale Phenylhydrazon des Formaldehyds wird wenigstens nur unter ganz bestimmten Bedingungen erhalten: s. Walker, diese Berichte 29, R. 777. Ueber die abnorm zusammengesetzten Hydrazone s. Wellington und Tollens, diese Berichte 18, 8300; Goldschmidt, diese Berichte 29, 1861 und Chem.-Ztg. 20, 806.

³⁾ Diese Berichte 24, 4221.

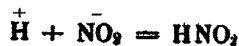
Demonstration des Massenwirkungsgesetzes, angewendet auf schwache Elektrolyte.

Die Concentration der in einer Essigsäurelösung enthaltenen Wasserstoffionen geht bekanntlich, entsprechend der Guldberg-Waage'schen Gleichung:

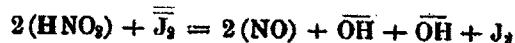
$$\frac{c_{(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)}} = k,$$

zurück, wenn man in diese Lösung Acetanionen ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) z. B. in Form von Kalium- oder Ammonium-Acetat einführt. Man pflegt die in der Herabminderung des elektrolytischen Dissoziationsgrades bestehende Wirkung gleichnamiger Anionen durch den Nachweis zu demonstrieren, dass Essigsäure ihre Lösungs-fähigkeit für Ferrosulfid durch hinreichenden Zusatz von Kaliumacetat einbüsst.

Gelegentlich eines Vorlesungsversuches fand ich zufällig, dass sich dieses Phänomen eleganter am Verhalten der Essigsäure gegen Nitrite zeigen lässt: bei Anwesenheit genügender Mengen ihres Kalium- oder Ammonium-Salzes ist die Essigsäure nicht mehr befähigt, salpetrige Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen oder — genauer gesagt — die Reaction ¹⁾



findet in Folge unzureichender Mengen von Wasserstoffionen in so geringem Betrage statt, dass der Oxydationsvorgang



enorm verlangsamt ist und innerhalb einer gewissen Zeit nicht zur Wahrnehmung gelangt. Ich führe den Versuch in der Vorlesung auf folgende Weise aus:

Eine etwas Natriumnitrit, Jodkalium und Stärke enthaltende Lösung wird auf zwei Reagensgläser A und B vertheilt. Zu A giebt man einige Tropfen verdünnter Essigsäure, welche mit ihrem etwa 20-fachen Volumen Wasser — zu B ebenfalls einige Tropfen Essigsäure, welche in gleicher Weise mit concentrirter Ammoniumacetatlösung verdünnt sind. A wird sofort blau, B bleibt längere Zeit farblos. Natürlich wird auch B sofort blau, wenn man nachträglich seinen Gehalt an H^+ -Ionen erhöht, also einige Tropfen einer Mineralsäure hinzufügt,

¹⁾ Ich nehme an, dass die Anionen (NO_2^-) nicht, wohl aber die elektrisch neutrale Molekel HNO_2 , welche beim Ansäuern von Nitritlösungen entsteht, zur Oxydation von Jodkalium befähigt ist. Je verdünnter die Lösung der HNO_2 , um so langsamer die Oxydation. Ist HNO_2 durch den Oxydationsvorgang verbraucht, so erneuert es sich durch Nachschub von Wasserstoffionen etc.

ebenso erfolgt Bläuung bei längerem Stehen. (Erklärung in der Fussnote.)

Diese säureschwächende Wirkung des Ammoniumacetats ist um so überraschender, als das Salz selbst saure Reaction zeigt.

Das Gemisch von Nitrit und Jodkalium lässt sich durch ein Gemenge von Jodid und Jodat ersetzen, doch gebe ich ersterem den Vorzug.

Demonstration der Umwandlung von Phenylhydrazin in Diazobenzol.

Für Vorlesungszwecke empfehle ich, als Oxydationsmittel Mercuriacetat und als Indicator des erzeugten Diazosalzes α -Naphthylamin zu benutzen:

Man löse ein wenig Phenylhydrazin und etwas α -Naphthylamin in Eisessig und gebe einige Körnchen Quecksilberoxyd hinzu; fast momentan erscheint die intensiv violettrothe Farbe des Phenylazonaphthylamins.

Ueber die sogenannte Benzilreaction.

(Nach einer Mittheilung von Roland Scholl.)

Ich habe vor vielen Jahren eine Farbreaction beschrieben, welche zum Nachweis gewisser 1,2-Diketone geeignet ist¹⁾; bei jener Gelegenheit deutete ich an, dass sich das Benzil abweichend von cyclischen Diketonen (wie Phenanthrenchinon, Chrysochinon, Retenchinon etc.) verhält. Hr. Prof. Scholl in Karlsruhe hat die beim Benzil obwaltenden Verhältnisse aufgeklärt und theilt mir darüber Folgendes mit:

Die von Laurent²⁾ bei der Entdeckung des Benzils aufgefundenen violette Farbenreaction mit weingeistigem Kali ist bisher trotz ihrer Unsicherheit als Reaction auf reines Benzil angesehen worden. Arbeitet man nicht unter den von Liebermann und Homeyer³⁾ vorgeschriebenen einschneidenden Bedingungen (Einkochen einer Lösung von 4 Theilen Benzil und 1 Theil festem Aetzkali in überschüssigem absolutem Alkohol), sondern bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise, wie sie es für die von ihnen⁴⁾ beschriebene Reaction auf aromatische *o*-Diketone angegeben haben, dann bleibt die Färbung bei reinem Benzil aus, tritt aber, wie mich einige durch einen Misserfolg in der Vorlesung veranlasste Versuche belehrt haben, sofort ein, wenn man dem Benzil etwas Benzoïn beimengt, welches ja in dem ungereinigten Benzil häufig vorhanden ist, wodurch offenbar die unsicheren Angaben früherer Beobachter entstanden sind.

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 18, 865.

²⁾ Ann. d. Chem. 17, 91 (1836). ³⁾ Diese Berichte 12, 1975.

⁴⁾ Bamberger, diese Berichte 18, 865.

Die nunmehr als Benzil-Benzoin-Reaction zu bezeichnende Reaction kann zum Nachweis für beide Verbindungen dienen, indem man die zu prüfende mit der andern, deren Reinheit man vorher durch einen besonderen Versuch festgestellt hat, in alkoholischer Lösung mischt und einige Tropfen Alkalilauge hinzufügt. Die sofort eintretende violette Farbe verschwindet beim Schütteln mit Luft, kehrt aber nach kurzem Stehen oder Erwärmen wieder zurück.

Die Vermuthung liegt nahe, dass durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Benzil-Benzoin-Gemisch eine chinhydrontartige violette Verbindung gebildet werde, die durch Luftsauerstoff leicht zu Benzil oxydirt wird. Auch ihre *o*-Diketonreaction und die der »Benzil-reaction« durch Liebermann und Homeyer gegebene Form beruhen dann gewiss auf demselben Vorgang, indem aus den *o*-Diketonen zunächst eine kleine Menge des betr. Benzoin durch die Reducionswirkung des alkoholischen Kalis entsteht.

Zürich.

Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

279. Ellis Hyde: Zur Kenntniss des *p*-Nitrophenylhydrazins.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Aus den in der vorangehenden Mittheilung von E. Bamberger angeführten Gründen war es wünschenswerth, unsere Kenntniss von den Aldehyd- und Keton-Paranitrophenylhydrazonen zu erweitern. Ich habe dies gethan und die Gelegenheit benutzt, die so leicht zugängliche Hydrazinbase auch nach andern Richtungen eingehender zu charakterisiren.

p-Nitrophenylhydrazin-Pikrat.

Entsteht durch kurzes Erhitzen der berechneten Menge von der Base und Pikrinsäure in wässriger Lösung. Es krytallisirt aus Wasser in rothen Nadeln, die bei 119—120° schmelzen. Der Körper löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Ligroin und Benzol.

0.1043 g Sbst.: 25.0 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{12}H_{10}N_4O_9$. Ber. N 26.08. Gef. N 26.24.

β -Formyl-Verbindung, $C_8H_7(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$.

Entsteht durch zweistündiges Erhitzen gleicher Mengen von *p*-Nitrophenylhydrazin und Ameisensäure auf dem Wasserbade und bildet blass strohgelbe Nadeln vom Schmp. 182°. In den gewöhnlichen

Lösungsmitteln leicht löslich, Natronlauge nimmt es mit intensiv rother Farbe auf.

0.1216 g Sbst.: 26 ccm N (19°, 726 mm).

$C_7H_7N_3O_3$. Ber. N 23.2. Gef. N 23.3.

β-Acetyl-Verbindung, $C_8H_8(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot COCH_3$.

1.5 g *p*-Nitrophenylhydrazin wurden mit 1.2 g Eisessig eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich das Reactionsproduct in Form eines festen Kuchens abschied. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser in Form hellgelber Nadeln vom constanten Schmp. 205.5—206° rein erhalten. Das Acetyl-*p*-Nitrophenylhydrazin löst sich leicht in Alkohol und Wasser in der Wärme, sehr schwer in Benzol und Ligrofu. Durch verdünntes Alkali wird das Acetyl-Product sehr leicht mit tiefrother Farbe gelöst, indem sich das Natriumsalz bildet. Das Product ist identisch mit einem auf anderem Wege (aus *p*-Nitrophenylmethoxybiazolon) von Freund und Haase¹⁾ dargestellten Körper, dem der Schmp. 205° zugewiesen wird.

0.1172 g Sbst.: 0.0524 g H_2O , 0.2110 g CO_2 .

0.1304 g Sbst.: 25.2 ccm N (17°, 728 mm).

$C_8H_9N_3O_3$. Ber. C 49.23, H 4.61, N 21.54.

Gef. » 49.10, » 4.97, » 21.66.

Das Natriumsalz dieser Verbindung wurde dargestellt durch Lösen derselben in Natrium-Methylat und Fällen der rothen Lösung mit Aether. Es bildet ein rothes Pulver.

0.1052 g Sbst.: 0.0332 g Na_2SO_4 .

$C_8H_8N_3O_3Na$. Ber. Na 10.59. Gef. Na 10.22.

β-Benzoyl-Verbindung, $C_8H_8(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot COC_6H_5$.

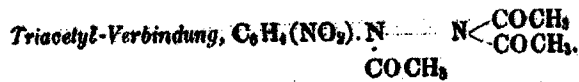
Entsteht durch zweistündiges Erhitzen der berechneten Mengen von *p*-Nitrophenylhydrazin und Benzoesäureanhydrid am Rückflusskühler im Oelbade auf 100°. Es bildet nach zweimaliger Reinigung aus Alkohol strohgelbe Nadeln vom constanten Schmp. 193°. In warmem Alkohol und in Aceton ist es leicht, in heissem Wasser, Benzol und Toluol schwer löslich, in verdünntem Alkali löst es sich leicht mit tiefrother Farbe.

0.1286 g Sbst.: 19.6 ccm N (18°, 718 mm).

Ber. N 16.34. Gef. N 16.61.

Die *α*-Benzoylverbindung konnte aus *β*-Acetyl *p*-Nitrophenylhydrazin nach Widman (diese Berichte 26, 946) nicht gewonnen werden, da mehrstündiges Erhitzen der Benzol- und Xylol-Lösung mit Benzoylchlorid resultatlos verlief.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1316.



Entsteht nach vierstündigem Erhitzen von *p*-Nitrophenylhydrazin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat im Oelbad auf 170—180°. Es bildet weisse, seidenglänzende, lange Nadeln vom Schmp. 179—180°. Es löst sich in Alkohol, heissem Wasser, Benzol und Eisessig.

0.1114 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 733 mm).

0.1876 g Sbst.: 0.2605 g CO₂, 0.062 g H₂O.

C₁₂H₁₃N₃O₆. Ber. C 51.61, H 4.65, N 15.05.

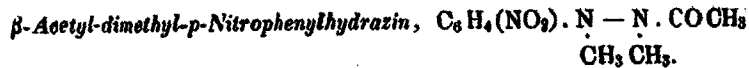
Gef. » 51.63, » 5.00, » 15.48.

Durch Verseifung mit verdünntem Alkali entsteht das Monacetyl-derivat des *p*-Nitrophenylhydrazins, das durch Analyse und Schmelzpunkt 205—206° identificirt wurde.

0.1465 g Sbst.: 29 ccm N (18°, 722 mm).

C₈H₉N₃O₅. Ber. N 21.54. Gef. N 21.5.

Mehrere Versuche, zum α -Methyl- β -Acetylderivat zu gelangen, waren vergeblich; ob man mit der vierfachen, der zweifachen oder der berechneten Menge von Jodmethyl und Natrium-Methylat arbeitet, immer erhält man das Dimethylderivat. Wird aber nur Jodmethyl (ohne CH₃.ONa) zur Methylierung verwendet, so entsteht neben unverändertem Ausgangsproduct *p*-Nitranilin.



Die methylalkoholischen Lösungen von 3.7 g Acetyl-*p*-Nitrophenylhydrazin und 11 g Jodmethyl wurden vereinigt und in die am Rückflusskühler erhitzte Flüssigkeit eine methylalkoholische Lösung von 1.7 g Natrium so langsam zugetropft, dass die Operation ca. 3 Stunden in Anspruch nahm. Wird das Reactionsproduct in viel Wasser gegossen, so scheidet sich das Dimethylderivat quantitativ ab. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in kleinen gelben Nadeln vom Schmp. 160—161°. Der Körper löst sich in Alkohol, Wasser, Benzol.

0.1342 g Sbst.: 0.2650 g CO₂, 0.0806 g H₂O

0.1356 g Sbst.: 23.9 ccm N (22°, 728 mm).

C₁₀H₁₃N₃O₅. Ber. C 53.81, H 6.27, N 18.83.

Gef. » 53.93, » 6.71, » 18.96.

Die Abspaltung der Acetylgruppe mittels Salzsäure gelang nicht.



Entsteht durch Mischen der wässrigen Lösungen berechneter Mengen von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin und Kaliumcyanat. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es kleine gelbe Nadelchen, die

bei 211—212° unter Zersetzung schmelzen. In heissem Alkohol, Wasser und Aceton ist es leicht, in Benzol, Ligroin und Toluol schwer löslich.

Verdünnte Natronlauge nimmt es leicht mit orangerother Farbe auf.

0.1286 g Sbst.: 0.1942 g CO₂, 0.0494 g H₂O.

0.1068 g Sbst.: 29 ccm N (23°, 725 mm).

C₇H₉N₃O₃. Ber. C 42.86, H 4.81, N 28.57.

Gef. » 42.86, » 4.58, » 28.97.

Acetaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon, C₈H₇(NO₂).NH.N:CH.CH₃.

Entsteht durch Mischen der warmen, alkoholischen Lösungen von p-Nitrophenylhydrazin und überschüssigem Acetaldehyd und bildet dunkel goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 128.5°. In Aceton, Alkohol, Ligroin, Benzol und Aether ist es leicht löslich, in Petroleumäther unlöslich.

0.1836 g Sbst.: 27.8 ccm N (17°, 740 mm).

C₈H₉N₃O₂. Ber. N 28.47. Gef. N 28.61.

Leicht in Natronlauge mit dunkelrother, auf Alkoholzusatz sich vertiefender Farbe löslich.

Benzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon, C₉H₇(NO₂).NH.N:CH.C₆H₅.

Entsteht in analoger Weise und bildet rothe Krystalle vom Schmp. 90°. Es löst sich in heissem Alkohol, Benzol, besonders leicht in Aceton, und ist unlöslich in Ligroin und Petroleumäther.

0.1258 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 718 mm).

C₁₃H₁₁N₃O₂. Ber. N 17.42. Gef. N 17.32.

Natronlauge löst schwierig mit hell ponceaurother Farbe (Hydrolyse); auf Alkoholzusatz tritt die tiefe, violettstichig rothe Farbe des Salzes hervor.

m-Nitrobenzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon,

C₈H₇(NO₂).NH.N:HC.C₆H₄(NO₂).

Entsteht in analoger Weise und bildet orangerothe, glänzende Blättchen vom Schmp. 247°. Dieser Körper ist in heissem Alkohol, Benzol, Ligroin schwer löslich, leichter in Nitrobenzol, sehr leicht in Aceton.

0.1671 g Sbst.: 30.2 ccm N (18°, 718 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₄. Ber. N 19.60. Gef. N 19.66.

Natronlauge löst schwierig mit schwach violetter Farbe; auf Alkoholzusatz leicht mit tief violetter Farbe erfolgende Lösung.

p-Nitrobenzaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon,

C₈H₇(NO₂).NH.N:HC.C₆H₄(NO₂).

Entsteht in analoger Weise und bildet rothe, intensiv violett leuchtende, flache, atlasglänzende Nadeln vom Schmp. 249°. In Alkohol,

Benzol sehr schwer löslich, leichter in Amylalkohol, sehr leicht in Aceton.

0.1569 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{13}H_{10}N_4O_4$. Ber. N 19.60. Gef. N 19.66.

Natronlauge löst wenig mit schwach violetter Farbe; auf Alkoholzusatz wird die Lösung tief violettblau.

Acetophenon-p-Nitrophenylhydrazon, $C_6H_4(NO_2).NH.N:C \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

Entsteht durch halbstündiges Erhitzen der alkoholischen Lösungen berechneter Mengen von *p*-Nitrophenylhydrazin und Acetophenon und bildet orangerothe, seidenglänzende, prächtige Nadeln vom Schmp. 184—185°. Es löst sich in Alkohol, Benzol, Ligroin und Aceton.

0.1533 g Sbst.: 0.8688 g CO_2 , 0.0771 g H_2O .

$C_{14}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 65.88, H 5.15.

Gef. » 65.61, » 5.58.

Natronlauge löst beim Erwärmen schwierig mit schwach rosa Färbung; Alkoholzusatz bewirkt Lösung mit tieferer Farbe.

Benzophenon-p-Nitrophenylhydrazon, $C_6H_4(NO_2).NH.N:C \begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{matrix}$.

Entsteht durch 6-stündiges Erhitzen der alkoholischen Lösungen berechneter Mengen von *p*-Nitrophenylhydrazin und Benzophenon und bildet schwefelgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 154—155°. Löslich in Essigsäure, Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in heissem Wasser.

0.1470 g Sbst.: 0.4098 g CO_2 , 0.0715 g H_2O .

$C_{19}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 71.92, H 4.33.

Gef. » 71.64, » 5.09.

Wässrige Natronlauge löst nicht, alkoholische mit tief himbeerrother Farbe.

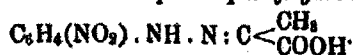
Zimtaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon,
 $C_6H_4(NO_2).NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Entsteht durch 1-stündiges Erhitzen der alkoholischen Lösungen berechneter Mengen von *p*-Nitrophenylhydrazin und Zimtaldehyd und bildet orangerothe, glänzende Krystalle vom Schmp. 195°. In Alkohol, Benzol und Aceton ziemlich löslich, in Petroläther und Wasser unlöslich.

0.1569 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 735 mm).

$C_{15}H_{12}N_3O_2$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.9.

Natronlauge löst in der Wärme wenig mit ganz schwach violetter Farbe, auf Zusatz von Alkohol geht die Substanz tief violettroth in Lösung.

Brenztraubensäure-p Nitrophenylhydrazon,

Entsteht durch Mischen und nachheriges halbstündiges Erhitzen der wässrigen Lösung berechneter Mengen von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin und Brenztraubensäure auf dem Wasserbade. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Hydrazon ein schwefelgelbes Pulver, das bei 219–220° schmilzt. Es löst sich in Alkohol, Aceton, wenig in Benzol, Ligroin und Chloroform.

0.1838 g Sbst.: 0.3245 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

0.2072 g Sbst.: 0.3662 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

C₉H₉O₄N₃. Ber. C 48.43, H 4.03.

Gef. » 48.27, 48.2, » 3.57, 3.51.

Benzilosazon,

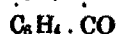
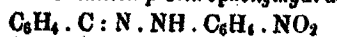
Entsteht durch halbstündiges Erhitzen der eisessigsauren Lösungen berechneter Mengen *p*-Nitrophenylhydrazin und Benzil und wurde durch wiederholtes Fällen seiner Pyridinlösung mit Aether gereinigt. Es bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 290°. Löst sich nur schwierig in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht aber in Pyridin und Nitrobenzol.

0.1230 g Sbst.: 0.0516 g H₂O, 0.2934 g CO₂.

0.1418 g Sbst.: 23.4 ccm N (16°, 716 mm).

C₂₆H₂₀N₆O₄. Ber. C 65.00, H 4.16, N 17.50.

Gef. » 65.05, » 4.66, » 17.97.

Phenanthrenchinon p-Nitrophenylhydrazin,

Entsteht in analoger Weise und wird zweckmässig aus Xylol umkrystallisirt. Es bildet kleine rothe Nadeln vom Schmp. 245°. Es löst sich in Aether, Ligroin, Alkohol nur sehr schwer, leichter in Benzol, Xylol und sehr leicht in Nitrobenzol.

0.1294 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3284 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

0.1414 g Sbst.: 16 ccm N (14°, 724 mm).

C₂₀H₁₃N₃O₃. Ber. C 69.59, H 4.34, N 12.24.

Gef. » 69.23, » 4.62, » 12.61.

Wässrige Natronlauge löst kaum, alkoholische mit violetter Farbe.

p-Nitrophenyl-Osazone einiger Zucker.

Diese wurden durch Erwärmen der eisessigsauren Lösung ihrer Componenten direct nahezu rein erhalten; ihre Bildungsdauer ist für verschiedene Zucker verschieden. Vollständig reine Osazone werden erhalten, wenn das getrocknete Reactionsproduct in Pyridin gelöst und aus dieser Lösung mit Aether gefällt wird. Die *p*-Nitrophenyl-Os-

azone bilden rothe, in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Substanzen. Als Nebenproducte bei der Osazonbildung traten stets Nitrobenzol, *p*-Nitranilin und Monacetyl-*p*-Nitrophenylhydrazin auf.

Glucosazon, $C_6H_{11}O_4(N_2H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$,
ist ein rothes Pulver vom Schmp. 257° (unter Zersetzung).
0.1294 g Sbst. (bei 100° getr.): 0.2284g CO₂, 0.0582 g H₂O.
0.1348 g Sbst.: 23 ccm N (24°, 735 mm).

$C_{18}H_{20}N_6O_8$. Ber. C 48.21, H 4.46, N 18.75.
Gef. » 48.15, » 4.99, » 18.91.

Wässrige Natronlauge nimmt das Osazon — besonders leicht bei Alkoholsatz — mit tief indigblauer Farbe auf.

Maltosazon, $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$,
ist ein rothes Pulver vom Schmp. 261° (unter Zersetzung).
0.1250 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2184 g CO₂, 0.0722 g H₂O.
0.1070 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{24}H_{30}N_6O_{13}$. Ber. C 47.21, H 4.91, N 13.77.
Gef. » 47.65, » 5.38, » 13.72.

Lactosazon, $C_{24}H_{30}N_6O_{13}$,
ist ein rothes Pulver vom Schmp. 258° (unter Zersetzung).
0.1508 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2618 g CO₂, 0.0722 g H₂O.
0.1256 g Sbst.: 16.2 ccm N (18.5°, 720 mm).

$C_{24}H_{30}N_6O_{13}$. Ber. C 47.21, H 4.91, N 13.77.
Gef. » 47.37, » 4.78, » 14.01.

Natronlauge nimmt das Osazon leicht mit sehr intensiver, diphenylaminblauartiger Farbe auf.

Was Emil Fischer (diese Berichte 21, 987) über die Abhängigkeit der Schmelzpunkte von der Geschwindigkeit des Erhitzens sagt, gilt auch hier. Raffinose reagirt erst nach ca. halbstündigem Erwärmen mit *p*-Nitrophenylhydrazin unter Bildung des Dextrosazons. Wird aber Raffinose vorher mit Essigsäure gekocht, so findet die Osazonbildung der gespaltenen Biase binnen wenigen Minuten statt.

Versuche zur Bildung von Indolderivaten¹⁾.

Anschliessend an die Versuche von Bamberger und Sternitzky (diese Berichte 26, 1307), wurde aus Aceton-*p*-Nitrophenylhydrazon

¹⁾ Die von mir und Sternitzky (diese Berichte 26, 1307) aus *p*-Nitrophenylhydrazin, Aceton und Chlorzink erhaltenen Nadeln vom Schmp. 61–62° (wir hatten seinerzeit gerade soviel, um eine Analyse ausführen zu können) sind auf meine Veranlassung (da ich darin einen unter Betheiligung des Chlorzinks entstandenen chlorhaltigen Körper vermuthete) von Hrn. Hyde in grösserer Menge dargestellt und untersucht worden; sie erwiesen sich als 2,4-Dichloranilin. Die im Anschluss daran von Hrn. Hyde ausgeführten Versuche haben ganz interessante Uebergänge vom *p*-Nitrophenylhydrazin zum *as*-Dichloranilin und *p*-Chloranilin kennen gelehrt. Bamberger.

durch Einwirkung von Chlorzink die Gewinnung eines Indolderivats angestrebt. In einer mit Kühler verbundenen Retorte wurde das Gemisch von 8 g Aceton-*p*-Nitrophenylhydrazin und 120 g Chlorzink zwei Stunden auf 185° erhitzt und die entstandene schwarze Reaktionsmasse mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Aether erschöpfend extrahirt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Aether abdestillirt. Der ätherische Rückstand wurde mit warmem Ligroin extrahirt; aus der Lösung krystallisirten beim Erkalten lange farblose Nadeln vom Schmp. 61—62°. Ein Gemisch mit Dichloranilin zeigte keine Schmelzpunktsdepression, durch Acetylirung gelangt man zu einem Product vom Schmp. 142—143°, dadurch ist die Identität des fraglichen Reactionsproductes mit Dichloranilin bewiesen. Zum Studium dieser merkwürdigen Reaction wurden mehrere Versuche angestellt.

I.

Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit Chlorzink.

Bei der Einwirkung unter den oben genannten Bedingungen entsteht Dichloranilin, das durch das Acetylderivat vom Schmp. 142—143° identificirt wurde. Hydrazin konnte im Reactionsproduct nicht nachgewiesen werden.

II.

Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von schwefelsaurem Hydrazin und p-Chlornitrobenzol.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben wurden 3 g Hydrazinsulfat, 2 g Chlornitrobenzol und 30 g Chlorzink 8 Stunden lang im Oelbad auf ca. 185° erhitzt. Die schwarze Reaktionsmasse wurde mit Wasserdampf so lange überdestillirt, bis kein Oel mehr übergang, dann wurde das Destillat ausgesalzen, mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis die saure Lösung mit Natronlauge keinen Niederschlag mehr gab. Mit Natronlauge wurde aus dieser sauren Lösung eine Base frei gemacht, die, aus Petroleumäther gereinigt, bei 62.5—63° schmolz, Chlor-Reaction gab und, diazotirt, mit β -Naphtol einen Azofarbstoff vom Schmp. 188° bildete. Damit ist die Identität mit Dichloranilin bewiesen.

III.

Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit concentrirter Salzsäure auf 200°.

5 g salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin wurden mit 15 ccm concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 200° erhitzt, die schwarze Reaktionsmasse mit Wasser extrahirt, mit Thierkohle gereinigt, dann die alkalisch gemachte Lösung ausgeäthert und der

ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und abgedunstet. Der schwarze Rückstand wurde durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erhitzen mit 1 g Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat acetyliert.

Das aus Benzol gereinigte und bei 177° schmelzende Product wurde als *p*-Chloracetanilid erkannt. Hydrazin konnte auch diesmal nicht nachgewiesen werden.

IV.

Erhitzen von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin mit concentrirter Salzsäure auf $120 - 130^{\circ}$.

p-Nitrophenylhydrazin wurde in Portionen von 1 g mit je 15 ccm verdünnter Salzsäure (1:1) 2 Stunden im Rohr auf $120 - 130^{\circ}$ erhitzt; im Reactionsproduct konnte leicht Nitrobenzol, *p*-Nitranilin und unverändertes *p*-Nitrophenylhydrazin nachgewiesen werden.

Durch die beiden letzten Versuche ist die Verschiedenheit der Wirkungsweise von Salzsäure und Chlorzink dargethan.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Ramberger, für die lebenswürdige Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit im reichsten Maasse zu Theil werden liess, auf's Herzlichste zu danken.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

274. A. Ladenburg und C. Krügel: Ueber die Messung tiefer Temperaturen.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Zur Messung niederer Temperaturen bedient man sich, abgesehen von dem Wasserstoffthermometer, welches bis unter -200° das zuverlässigste Instrument, aber umständlich zu handhaben ist, entweder nach dem Vorgang von Wroblewski eines Thermoelements, dessen Spannung man bestimmt, oder nach der Methode von Dewar eines Platin- resp. eines Platin-Rhodium-¹⁾Widerstandes, der einen Stromkreis schliesst.

Die erste Methode ist bei weitem verbreiteter und verdankt dies besonders den Bemühungen von Holborn und W. Wien²⁾, welche die Methode ausführlich beschrieben, die nöthigen Apparate genau controllirt und veranlasst haben, dass dieselben in den Werkstätten

¹⁾ *Proceed. chem. soc.* 15, 70.

²⁾ *Wiedemann's Annalen* 59, 213.

von Keiser und Schmidt hergestellt werden, von wo sie käuflich zu beziehen sind.

Immerhin erschien uns, nach längerem Arbeiten mit diesen Apparaten, die Methode von Holborn und Wien verbesserungsfähig; namentlich aber glauben wir, dass die Art, wie sie das Zeigergalvanometer geeicht haben, nicht ganz exact genannt werden kann.

Sie haben nämlich 2 Temperaturpunkte, den Sublimationspunkt eines Gemisches fester Kohlensäure und Alkohol und den Siedepunkt flüssiger Luft, sowohl mit ihrem Voltmeter als mit dem Wasserstoffthermometer bestimmt, und berechnen danach eine quadratische Gleichung, die gestatten soll, für alle zwischenliegenden abgelesenen Milli- oder Mikro-Voltzahlen die entsprechenden Temperaturen zu bestimmen.

Nun halten wir das Verfahren insofern nicht für correct, als in keiner Weise feststeht, dass die Temperatur eine Function zweiten Grades von der Voltzahl des zugehörigen Thermostromes ist. Wir halten dies sogar für unwahrscheinlich in Anbetracht des grossen Coëfficienten des quadratischen Gliedes.

Denkt man sich nämlich die Temperatur nach steigenden Potenzen von x (Millivolt) entwickelt, so kann man die Reihe offenbar erst dann abbrechen, wenn die Glieder anfangen, verhältnissmässig klein zu werden. Dies ist aber bei dem zweiten Glied durchaus nicht der Fall: es kann sogar bis 40^0 steigen.

Deshalb haben wir die Eichung in der Art vorgenommen, dass wir drei Punkte des Instrumentes mit dem Wasserstoffthermometer festgelegt haben, dass wir damit die Coëfficienten einer cubischen Gleichung berechnet und die annähernde Richtigkeit dieser Gleichung dadurch controllirt haben, dass wir noch eine vierte Temperatur sowohl durch das Voltmeter wie durch das Wasserstoffthermometer bestimmten, die abgelesene Voltzahl in die cubische Gleichung einsetzen, die entsprechende Temperatur berechneten und mit der am Wasserstoffthermometer abgelesenen verglichen. Die Uebereinstimmung auf 1.0^0 schien uns genügend, unser Verfahren zu rechtfertigen. Wenn wir auch nicht glauben, hierdurch eine vollkommen einwandfreie Methode der Temperaturbestimmung aufzustellen, so sind wir doch der Meinung, dass unsere Zahlen bis auf 1—2 Grade richtig sind.

Wir müssen weiter hervorheben, dass bisweilen aus uns unbekanntem Gründen Störungen an dem Thermolemente resp. an dem Galvanometer vorhanden sind, sodass das letztere unrichtige Zahlen liefert. Es ist deshalb nothwendig, jedes Mal vor dem Gebrauch nicht nur den Nullpunkt ganz sorgfältig einzustellen; sondern auch einen zweiten Punkt, etwa den Sublimationspunkt des Kohlendioxyds, zu controlliren. Ferner erwähnen wir, dass wir als Wasserstoffthermometer den von Bottemley und L. Meyer angegebenen

Apparat¹⁾ benutzen, der eine genaue Einstellung gestattet, wenn er auch in der Handhabung nicht bequem ist.

Die am Wasserstoffthermometer abgelesenen (d. h. aus den corrigirten Druckangaben berechneten) Temperaturen und die am Voltmeter bestimmten Millivoltzahlen²⁾ sind für die drei genannten thermometrischen Punkte:

Siedepunkt der flüssigen Luft: Temperatur -187° , Millivolt 7.48.

Siedepunkt des Aethylens³⁾: Temperatur -102.65° , Millivolt 4.66.

Sublimationspunkt von fester Kohlensäure und absolutem Alkohol:
Temperatur -78.6° , Millivolt 3.60.

Durch Benutzung dieser Zahlen lässt sich die cubische Gleichung aufstellen:

$$t = -24.948x + 1.6744x^2 - 0.2248x^3$$

worin t die Temperatur und x die Millivolt bedeuten.

Die Summe des zweiten und dritten Gliedes, welche die Abweichung von der geraden Linie darstellt, ist zwischen $x = 0.744$ ($t = -18.4^{\circ}$) und $x = 7.44$ ($t = -184^{\circ}$), wo dieselbe gleich Null ist, stets positiv und für $x = 5.05$ ($t = -102^{\circ}$) am grössten, wo sie etwa 13.5° beträgt.

Um die Richtigkeit der Gleichung zu controlliren, wollten wir als vierten Punkt den Siedepunkt des Methans wählen, der bei -152.5° liegt, und haben zu diesem Zwecke grössere Mengen von Methan aus essigsauerm Natrium und wasserfreiem Baryt dargestellt, da Dumas angiebt⁴⁾, dass so reines Gas entstehe. Wir haben aber seine Angaben nicht bestätigen können. Das so dargestellte Methan verdichtet sich nur sehr unvollständig in flüssiger Luft, es scheint sehr viel Wasserstoff zu enthalten und hat einen wenig constanten Siedepunkt.

Wir haben deshalb als vierten Punkt den Schmelzpunkt des Aethers gewählt, welche Substanz natürlich vorher gereinigt und getrocknet worden war.

Die Temperatur am Wasserstoffthermometer wurde zu -112.6° , die Millivoltzahl zu 5.10 gefunden.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1047.

²⁾ Professor Abegg war so freundlich, unser Voltmeter durch ein Normalelement zu controlliren. Die Abweichungen von den richtigen Zahlen waren aber so gering, dass wir vorzogen, keine Correcturen anzubringen. Die Ablesungen am Voltmeter gestatten aber nur eine Genauigkeit auf 0.02 -0.04 Millivolt, d. h. auf 0.5° .

³⁾ Zur Bestimmung dieses Punktes haben wir zwei Versuche ausgeführt. Der eine bei 756.9 mm Druck ergab als Temperatur -102.7° und 4.7 mv, der andere bei 744.3 mm Druck ergab -102.9° und 4.62 mv. Die benutzten Zahlen sind das Mittel auf denselben Druck von 756.9 mm berechnet.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 33, 81.

Setzt man in obige Gleichung $x = 5.1$ und berechnet t , so findet sich

$$t = -113.60^{\circ}$$

also in genügender Uebereinstimmung mit der am Wasserstoffthermometer abgelesenen Zahl.

Nachdem wir so eine ziemlich genaue Methode der Temperaturablesung gewonnen hatten, haben wir die Siede- und Schmelz-Punkte einer Reihe von Gasen und niedrig siedenden Flüssigkeiten bestimmt; wir denken, diese Bestimmungen später fortzusetzen.

Wir lassen zunächst die von uns gefundenen Zahlen in einer Tabelle folgen und knüpfen daran einige Bemerkungen über Darstellung, Reinheit etc. der betreffenden Körper.

Substanz	Millivolt	Siedepunkt	Druck	Millivolt	Schmelzp.
Sauerstoff	7.33	-181.4 ^o	745 mm	—	—
Stickoxyd	6.15	-142.4 ^o	757.2 mm	6.4	-150.0 ^o
Ammoniak	—	—	—	3.53	-77.05 ^o
Methan	6.48	-152.5 ^o	749 mm	—	—
Aethan	3.91	-85.4 ^o	749 mm	7.05	-171.4 ^o
Aethylen	4.66	-102.65 ^o	756.9 mm	—	—
Propylen	2.25	-50.2 ^o	749 mm	bleibt flüssig in flüssiger Luft	
Trimethylen	etwa 1.55	etwa -35 ^o	749 mm	5.6	-126 ^o
Acetylen	3.84	Sublimationspunkt -83.8 ^o	—	—	—
Toluol	—	+110 ^o	—	4.3	-94.2 ^o
Aethylbenzol	—	+135-136 ^o	—	4.3	-94.2 ^o
Mesitylen	—	+164 ^o	—	etwa 2.7	-59.6 ^o etwa
Cymol	—	—	—	3.44	-75.1 ^o
Chlormethyl	—	—	—	4.7	-103.6 ^o
Bromäthyl	—	—	—	5.2	-116.0 ^o
Methylalkohol	—	—	—	4.33	-94.9 ^o
Aethylalkohol	—	—	—	5.05	-112.3 ^o
Aether	—	—	—	5.1	-112.6 ^o
Aldehyd	—	—	—	5.38	-120.7 ^o
Aceton	—	—	—	4.33	-94.9 ^o
Glykol	—	—	—	0.7	-17.4 ^o
Ameisens. Methyl . . .	—	+32-33 ^o	—	4.6	-101.2 ^o
Essigester	—	—	—	3.84	-83.8 ^o
Aethylamin	—	+19-20 ^o	—	3.9	-85.2 ^o

Das Stickoxyd wurde aus seiner Lösung in Eisenvitriol dargestellt, wobei der Sauerstoff möglichst ausgeschlossen wurde. Man erhält es dann als ganz farblose Flüssigkeit.

Das Ammoniak war aus Chlorammonium dargestellt, das vorher durch längeres Waschen mit Alkohol von allen organischen Beimengungen befreit worden war. Der Schmelzpunkt war sehr constant.

Das Methan wurde aus Zinkmethyl durch Zersetzung desselben zuerst mit Alkohol, dann durch Wasser gewonnen. Das nöthige

Zinkmethyl wurde nach der Methode von Ladenburg¹⁾ dargestellt, die sehr gute Ausbeute giebt.

Aethan wurde aus Zinkäthyl in ähnlicher Weise gewonnen.

Propylen wurde aus Propanol durch P_2O_5 gewonnen, hatte einen constanten Siedepunkt und erstarrte nicht in flüssiger Luft.

Trimethylen aus dem Bromür durch Natrium gewonnen, erstarrte sofort in flüssiger Luft. Der Siedepunkt war aber nicht constant.

Mesitylen erstarrt in flüssiger Luft zu einer durchsichtigen Masse, die erst bei höherer Temperatur in einen krystallinischen Zustand übergeht. Der Schmelzpunkt war zunächst sehr inconstant, durch Abgiessen des niedriger schmelzenden Theiles konnte man den annähernd constanten Schmp. -59.6° erhalten.

Der angewandte Alkohol war 100-procentig. Er geht in flüssiger Luft zunächst, wie auch Holborn und Wien angeben, in eine durchsichtige amorphe Substanz über, die aber bei langsamer Erwärmung zunächst zähflüssig, dann aber undurchsichtig und krystallinisch wird. Der Schmelzpunkt wurde von diesem Zustand bestimmt.

Aether geht direct in einen krystallinischen Zustand über, ebenso Aldehyd und Aceton.

Ob der colloidale Zustand, der bei manchen Substanzen bei sehr niederen Temperaturen zunächst auftritt, als ein besonderer Aggregatzustand aufzufassen ist, erscheint zweifelhaft. Manche Beobachtungen sprechen dafür, doch ist ein Beweis noch nicht erbracht. Wir denken später darauf zurückzukommen.

275. A. Ladenburg: Erkennung von Racemkörpern.

(Eingegangen am 15. Juni.)

In einer jüngst erschienenen Mittheilung²⁾ habe ich den Satz aufgestellt, dass eine Unterscheidung zwischen Racemkörpern und Gemengen enantiomorpher Verbindungen dadurch möglich werde, dass man die Löslichkeit der betreffenden Substanz für sich und mit Zusatz eines der enantiomorphen Componenten bestimme. Aendert sich die Löslichkeit, so liege eine racemische Verbindung, im anderen Fall ein Gemenge vor.

Ich habe damals auch an einigen Beispielen die Richtigkeit meiner Behauptung beweisen können. Und doch kann man sich Fälle denken, worauf mich Prof. Heydweiller aufmerksam machte, wo die Richtigkeit dieses Satzes eine Einschränkung erfährt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 173, 147.

²⁾ Diese Berichte 32, 864.

Es kann nämlich die Löslichkeit der racemischen Verbindung durch Zusatz des einen Componenten eine Verminderung erfahren, die zufällig gerade durch die Menge des gelösten Componenten compensirt wird.

Es giebt übrigens ein einfaches Mittel, um auch in solchen Fällen eine Entscheidung zu treffen. Man braucht dann nur die Lösung auf ihre optischen Eigenschaften zu untersuchen; ist sie optisch activ, so liegt zweifellos eine racemische Verbindung vor, im anderen Fall ein enantiomorphes Gemenge¹⁾. Dabei ist selbstverständlich vorausgesetzt, dass stets ein Bodenkörper vorhanden ist.

Zunächst habe ich nun auch diese Auffassung durch einige Thatsachen geprüft:

1. Stellt man sich eine gesättigte Lösung von Traubensäure dar, setzt dann etwas *d*-Weinsäure hinzu, schüttelt von Neuem einige Stunden und untersucht dann die Lösung, so erweist sie sich als stark optisch activ (etwa 1.5° in dem beobachteten Fall).

2. Stellt man sich traubensaures Natriumammonium bei gewöhnlicher Temperatur dar, indem man die Lösung unter dem Exsiccator auskrystallisiren lässt, stellt daraus eine gesättigte wässrige Lösung her und schüttelt diese alsdann einige Stunden mit etwas *d*-weinsaurem Natriumammonium, so bleibt die Lösung vollständig inactiv.

Aus diesen beiden Versuchen geht in Uebereinstimmung mit bekannten Thatsachen hervor, dass die Traubensäure eine racemische Verbindung ist, während das traubensaure Natriumammonium bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in seine Componenten *d*- und *l*-weinsaures Natriumammonium zerfallen ist.

3. Mengt man *d*- und *l*-Limonen in solchen Verhältnissen, dass ein vollständig inactives Gemisch entsteht, schüttelt dieses mehrere Stunden mit verdünntem Alkohol, sodass ein Theil ungelöst bleibt, setzt nun *d*-Limonen hinzu und schüttelt von Neuem einige Stunden, so bleibt die Lösung völlig inactiv, ein Beweis, dass *d*- und *l*-Limonen sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht chemisch vereinigen, was ich auch früher schon in Folge jedes Ausbleibens einer Wärmetönung beim Mischen derselben behauptet habe²⁾.

4. Inactives Coniin, welches nach meiner Methode aus Picolin dargestellt worden war, wird mit Wasser mehrere Stunden geschüttelt, dann wird ein Theil der Lösung (welche noch überschüssiges Coniin enthält) im Wäggläschen gewogen, mit Salzsäure gesättigt, abgedampft und dann bei $100-105^{\circ}$ bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. So ergab sich die Löslichkeit des inactiven Coniins in zwei neben einander in demselben Thermostaten bei 16° ausgeführten Versuchen zu

I. 2.351, II. 2.355 in 100 Th. H_2O .

¹⁾ Vergl. auch diese Berichte 82, 712.

²⁾ Diese Berichte 28, 1994.

Nun wurden diese Versuche wiederholt, zu der einen Lösung aber nach einiger Zeit *d*-Coniin hinzugesetzt, wieder geschüttelt und dann die Löslichkeit bestimmt wie vorher.

Die Temperatur war jetzt 16.5° und die Löslichkeit des inactiven Coniins betrug in 100 Th. Wasser 2.281, die Löslichkeit des Gemenges 2.367.

Der Unterschied ist so gering, dass eine Entscheidung durch diesen Versuch nicht herbeigeführt wurde. Es wurden daher jetzt etwa 3 g des inactiven Coniins mit etwa 100 Th. Wasser längere Zeit geschüttelt, wobei ein Theil ungelöst blieb. Dann wurde *d*-Coniin zugesetzt, weiter bei derselben Temperatur geschüttelt und dann aus dem grössten Theil der Lösung das Coniin durch Kali abgeschieden, über Kali getrocknet und destillirt. Das gewonnene Coniin wurde mit soviel Alkohol versetzt, dass die Flüssigkeit zur Füllung eines Decimeterrohres hinreichte und im Polarisationsapparat untersucht. Sie erwies sich als stark rechtsdrehend, die Drehung betrug annähernd 1.5°.

Der naheliegende Schluss, dass das inactive Coniin eine racemische Verbindung sei, ist nicht ganz einwandfrei.

Da das zu dem Versuch benutzte *d*-Coniin natürliches Coniin war, so konnte es etwas Isoconiin enthalten haben, und durch dessen Auflösung konnte die Flüssigkeit optisch activ geworden sein.

Da ich aber früher schon gezeigt habe, dass beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin eine Wärmetönung entsteht, die meines Erachtens durch eine chemische Verbindung hervorgerufen wird¹⁾, so glaube ich die racemische Natur des inactiven Coniins sehr wahrscheinlich gemacht zu haben. Immerhin beabsichtige ich, den obigen Versuch mit künstlichem *d*- oder *l*-Coniin, welches von Isoconiin frei ist, zu wiederholen.

5. Die Löslichkeit des *i*-Pipicolins zu bestimmen, ist mir nicht gelungen, da es zu leicht löslich ist. Es wurde deshalb eine grössere Menge der Base mit zur vollständigen Lösung ungenügenden Mengen etwa 11-procentiger Natronlauge geschüttelt. Dann wurde *d*-Pipicolin zugesetzt und wieder einige Stunden mit der Turbiae geschüttelt. Aus der Lösung wurde dann, wie oben, die Base isolirt und auf ihr optisches Verhalten geprüft. Sie erwies sich als stark rechtsdrehend.

Damit ist die racemische Natur des *i*-Pipicolins erwiesen, wodurch gleichzeitig der Beweis erbracht ist, dass es flüssige Racemkörper giebt.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1991.

Ich möchte zum Schluss noch hervorheben, dass ich niemals eingesehen habe, weshalb a priori flüssige Racemkörper weniger wahrscheinlich sein sollten als feste¹⁾.

Hrn. Dr. Doctor sage ich für seine werthvolle Unterstützung besten Dank.

276. Leopold Bleier: Bildung secundärer Basen aus Aethylendiamin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

I Einwirkung von Trimethylenbromid auf Aethylendiamin.

Analog der Bildung des Piperazins aus Aethylenbromid und Aethylendiamin²⁾ suchte ich durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Aethylendiamin einen siebengliedrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Ring, das Trimethylenäthylendiamin, darzustellen³⁾. Beim Zusammengiessen berechneter Mengen der Base und des Bromids fand lebhaftere Erwärmung statt, und das Reactionsproduct bildete eine gelbe, schmierige Masse, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war. Zur Verlangsamung der Reaction wurden bei einem zweiten Versuche das Amin und das Bromid, beide in Alkohol gelöst, unter Eiskühlung in einem Einschmelzrohr zusammengebracht und mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct bildete eine weisse Krystallmasse, die in Wasser sehr leicht, in sonstigen Lösungsmitteln aber unlöslich war. Die Analyse dieses Salzes machte es wahrscheinlich, dass ein Gemenge von bromwasserstoffsaurem Aethylendiamin und bromwasserstoffsauerm Trimethylenäthylendiamin vorliege. Doch war es nicht möglich, aus diesem Salze eine Base mit constantem Siedepunkte zu

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit darf ich vielleicht mittheilen, dass ich mit Roozeboom ganz einverstanden bin, wenn er (vergl. diese Berichte 32, 539) meint, dass bei der Umwandlungstemperatur partiell racemischer Verbindungen die gleiche Löslichkeit der Componenten stattfinden kann, aber nicht stattfinden muss. Der betr. Satz in meiner Abhandlung, den er beanstandet (diese Berichte 32, 54), hat nur durch eine unglückliche Wendung eine Form erhalten, aus der man das Gegentheil schliessen kann.

²⁾ Diese Berichte 23, 326.

³⁾ Es ist bemerkenswerth, dass es verhältnissmässig leicht gelingt, diesen Siebenring herzustellen, während es in keiner Weise gelingen wollte, Methylpiperazin aus Aethylendiamin und Propylenbromür darzustellen.

Ladenburg.

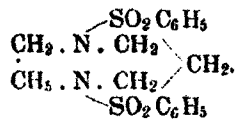
erhalten. Ich ging nun zur Methode von O. Hinsberg zur Darstellung secundärer Amine über¹⁾.

Trimethylenäthylendibenzolsulfamid.

Das durch Einwirkung zweier Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid auf ein Mol.-Gew. Aethylendiamin bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge erhaltene Aethylendibenzolsulfamid wurde in der berechneten Menge 16-procentiger Natronlauge gelöst und dazu allmählich die berechnete Menge Trimethylenbromid, in Alkohol gelöst, unter Umschütteln hinzugefügt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand zur Entfernung des etwa unverändert gebliebenen Aethylendibenzolsulfamids mit verdünnter Natronlauge erwärmt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Trimethylenäthylendibenzolsulfamid seideglänzende Blättchen vom Schmp. 148—149°. Kann auch aus Eisessig und Benzol umkrystallisirt werden.

$C_{17}H_{30}N_2S_2O_4$. Ber. C 53.68, H 5.26, N 7.86.
Gef. » 53.45, » 5.48, » 7.59.

Es hat die Formel:



Salzsaures Trimethylenäthylendiamin.

Zur Verseifung, behufs Abspaltung der beiden Benzolsulfogruppen, wurde das Trimethylenäthylendibenzolsulfamid etwa 8 Stunden mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 150—160° erhitzt. Das Verseifungsproduct, eine gelbliche Flüssigkeit, wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt; die übergehende Base war in Wasser gelöst. Nach dem Eindampfen des Destillats und Neutralisiren mit Salzsäure blieb das salzsaure Salz als hygroskopische Masse zurück; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es dünne weisse Nadeln.

$C_2H_8N_2(\text{CH}_2)_3, 2 \text{HCl}$. Ber. C 34.68, H 8.09, Cl 41.04.
Gef. » 34.67, » 8.43, » 40.85.

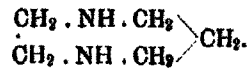
Trimethylenäthylendiamin.

Das salzsaure Salz wurde in wenig Wasser gelöst, durch festes Kali zersetzt, mit Chloroform ausgeschüttelt, und die Chloroformlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bildet die Base eine rothbraune Flüssigkeit; sie siedet unzersezt bei 168—170° und erstarrt zu glänzenden, blättrigen, weissen Krystallen. Das Trimethylenäthylendiamin raucht an der Luft, zieht

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 178; 272, 229; 287, 220.

Wasser an, ist zerfließlich und bräunt sich nach einiger Zeit. Mit Salzsäure bildet es Nebel, hat ammoniakalischen Geruch, ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung zeigt alkalische Reaction. Der Dampf brennt mit bläulicher Flamme. Die Base ist löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether.

$C_6H_{12}N_2$. Ber. C 60.00, H 12.00, N 28.00.
Gef. » 59.70, » 12.86, » 27.72.



Bromwasserstoffsäures Trimethylenäthylendiamin.

Beim Eindampfen der Base mit Bromwasserstoffsäure hinterblieb eine schwach rosa gefärbte Masse; zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Salz glänzende Blättchen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, auch etwas hygroskopisch. Es schwärzt sich von 220° an und verkohlt bei noch höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

$C_2H_6N_2(CH_2)_3, 2HBr$. Ber. C 22.90, H 5.34, Br 61.06.
Gef. » 22.64, » 5.48, » 61.00.

Das Platindoppelsalz

fällt sofort in schönen, orangefelben Blättchen aus, wenn man eine starke Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchloridlösung versetzt; es wurde aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt. Es schwärzt sich von 270° ab und schmilzt unter Aufschäumen bei 292°.

Das Doppelsalz setzt sich aus je einem Molekül salzsauren Trimethylenäthylendiamins und Platinchlorids zusammen.

$C_2H_6N_2(CH_2)_3, 2HCl, PtCl_4$. Ber. C 11.78, H 2.76, Pt 38.11.
Gef. » 11.89, » 3.08, » 38.33.

Das Golddoppelsalz

erhält man als hellgelben Niederschlag, wenn man eine Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung versetzt. Beim Versuche, das Doppelsalz aus heissem Wasser umzukrystallisiren, reducirt es sich beim Erwärmen. Die Analyse, welche mit dem gut ausgewaschenen, nicht umkrystallisirten, bei 110° getrockneten Salze ausgeführt wurde, ergab auf ein Molekül des salzsauren Salzes zwei Moleküle Goldchlorid.

$C_2H_6N_2(CH_2)_3, 2HCl, 2AuCl_3$. Ber. Au 50.51. Gef. Au 50.16.

Das Quecksilberdoppelsalz.

Beim Zusammengiessen einer Lösung des salzsauren Salzes und einer concentrirten Quecksilberchloridlösung fällt es als weisses Pulver aus, welches in heissem Wasser unschwer löslich ist und auch daraus umkrystallisirt wurde. Es schmilzt bei 243° und enthält auf ein

Molekül salzsauren Trimethylenäthylendiamins vier Moleküle Quecksilberchlorid.

$C_7H_6N_2(CH_2)_3 \cdot 2 HCl, 4 HgCl_2$. Ber. C 4.77, H 1.11, Hg 63.64.
Gef. » 4.53, » 1.41, » 63.50.

Das Pikrat

wird beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit kalt gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung als hellgelbes Pulver erhalten. Es wurde aus siedendem Wasser unkrystallisiert und bildete dann kurze Nadeln. Es schwärzt sich von 240° ab und schmilzt unter Aufschäumen und Zersetzung bei 265° .

$C_6H_{12}N_2, 2 C_6H_3(OH)(NO_2)_3$. Ber. C 36.56, H 3.22.
Gef. » 36.6, » 3.38.

Trimethylenäthylendinitrosamin.

2 g des salzsauren Salzes wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure versetzt und festes Natriumnitrit in geringem Ueberschuss hinzugefügt; es schieden sich wenige Tröpfchen eines bräunlichgelben Oeles ab. Die Reactionsflüssigkeit wurde dann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt, in welchem sich die Dinitrosoverbindung leicht mit gelber Farbe löst. Nach dem Abdunsten des Chloroforms blieb die Nitrosoverbindung als schwach gefärbte Masse in vollkommen reinem Zustande zurück. Sie ist schwer löslich in Ligroin, löslich in Aether und Benzol, leicht löslich in Chloroform und Alkohol. Sie schmilzt glatt bei 92° zu einer gelben Flüssigkeit.

$C_7H_{11}N_2(NO)_2(CH_2)_3$. Ber. C 37.97, H 6.32, N 35.44.
Gef. » 38.04, » 6.18, » 35.61.

Die Dibenzoylverbindung.

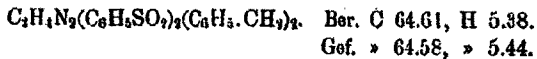
Zu ihrer Darstellung wurde das in Wasser aufgelöste salzsaure Salz mit Natronlauge und einem Ueberschuss von Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Geruchs des letzteren geschüttelt; dabei scheidet sie sich als weisse, knollige Masse ab, welche, abfiltrirt und gewaschen, aus heissem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, unkrystallisiert wurde. Die Dibenzoylverbindung bildet lange, schmale, glasglänzende Lamellen, welche über Schwefelsäure verwittern. Beim Erhitzen giebt sie bei 103° das Krystallwasser ab und schmilzt bei 108° . Sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Aether.

$C_7H_4N_2(CH_2)_3(C_6H_5CO)_2$. Ber. C 74.02, H 6.49, H₂O 10.46.
Gef. » 73.64, » 6.58, » 10.64.

Einwirkung von Benzylchlorid auf Aethylendiamin.

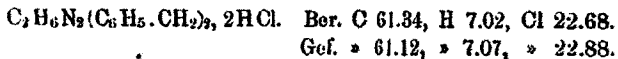
Die Darstellung des Dibenzyläthylendibenzolsulfamids erfolgte in derselben Weise, wie jene des Trimethylenäthylendibenzolsulfamids,

nur dass hier, da eine Ringschliessung nicht erfolgte, die Reaction viel frischer vor sich ging und die Ausbeute eine günstigere war. Das Aethylendibenzolsulfamid wurde in 16-procentiger Natronlauge gelöst und die berechnete Menge Benzylchlorid, in Alkohol gelöst, nach und nach hinzugefügt. Nach mehrstündigem Erhitzen am Wasserbade wurde das ausgeschiedene weisse Dibenzyläthylendibenzolsulfamid abfiltrirt, mit verdünnter Natronlauge erwärmt und aus Eisessig, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet dünne, verfilzte Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, leicht löslich in Chloroform und Benzol und schmilzt bei 220°.



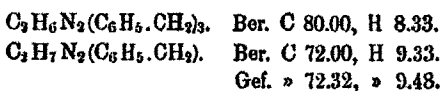
Salzsaures Dibenzyläthylendiamin.

Das Dibenzyläthylendibenzolsulfamid wurde mit einem Ueberschuss conc. Salzsäure mehrere Stunden auf 170–180° im geschlossenen Rohr erhitzt. Das Verseifungsproduct wurde dann zur Entfernung der nicht basischen Bestandtheile mit Chloroform ausgeschüttelt, alkalisch gemacht und abermals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms blieb eine gelbbraune Flüssigkeit zurück, welche durch Eindampfen mit Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt wurde. Dieses bildet eine gelbe, bröcklige Masse und wurde aus Alkohol umkrystallisirt; es schmilzt noch nicht bei 270°.



Monobenzyläthylendiamin.

Bei einer zweiten Verseifung wurde das Verseifungsproduct nach dem Alkalisigmachen mit Wasserdämpfen destillirt, das Destillat mit Salzsäure eingedampft, das salzsaure Salz durch Kali zersetzt und die Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Aetzkali wurde der Aether abdestillirt und die Base im Vacuum destillirt. Bei 20 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 162° und 165° über. Die Base bildet eine farblose Flüssigkeit, welche in Wasser, Aether und Alkohol löslich ist, einen schwachen Geruch besitzt und an der Luft bald gelb wird.



Es ist also hier unter dem Einflusse der hohen Temperatur und der überschüssigen concentrirten Salzsäure ausser den beiden Benzolsulfgruppen noch eine Benzylgruppe abgespalten worden. Auch bei

einer nochmals durchgeführten Verseifung wurde das Monobenzyl-äthylendiamin erhalten.

Salzsaures Monobenzyläthylendiamin.

Zur weiteren Charakterisirung wurde die Base in's salzsaure Salz übergeführt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es grosse, dünne Blättchen, wodurch es sich schon von dem salzsauren Dibenzyl-äthylendiamin unterscheidet, welches nur als weisses Pulver erhalten wurde; es schmilzt bei 253°.



Golddoppelsalz des Monobenzyläthylendiamins.

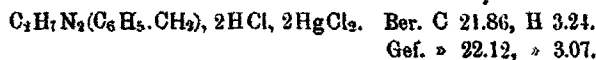
Beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung fällt das Doppelsalz als gelber Niederschlag aus. Es ist in heissem Wasser schwer löslich und wird daraus in feinen Nadeln erhalten.

Beim Erhitzen zersetzt es sich oberhalb 230°.



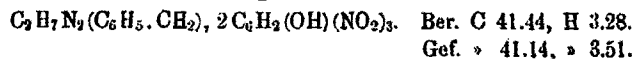
Das Quecksilberdoppelsalz

fällt beim Hinzugiessen von conc. Sublimatlösung zur Lösung des salzsauren Salzes als weisser voluminöser Niederschlag aus. Es ist in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, kann aber aus beiden umkrystallisirt werden und bildet dann kleine, glänzende Blättchen. Es schmilzt unscharf bei 263°, nachdem es sich schon vorher geschwärzt hat.



Pikrat des Monobenzyläthylendiamins.

Dasselbe erhält man in hellgelben, glänzenden Blättchen, wenn man zur Base, die in Alkohol gelöst ist, die berechnete Menge alkoholischer Pikrinsäurelösung hinzufügt. Es ist in heissem Wasser schwer löslich, viel leichter in Alkohol, wurde aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt und dabei in dünnen Nadeln erhalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 222°.



277. Arthur Rosenheim: Ein neuer Aspirator.

(Eingegangen am 13. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die in den analytischen Laboratorien zur Erzeugung eines constanten Luftstromes vielfach angewendeten »Doppelaspiratoren«, bestehend aus zwei durch Umkippen austauschbaren Blech- oder Glas-Trommeln, aus deren unterer leeren die Luft durch das aus der oberen ausfliessende Wasser ausgetrieben wird, haben, ganz abgesehen von der recht beträchtlichen Kostspieligkeit der käuflichen Apparate, den Nachtheil, dass sie häufigen Betriebsstörungen ausgesetzt sind. Dann ist es aber vor allem, bei der durch eine Messingröhre vermittelten stationären Verbindung der beiden Trommeln, nicht möglich, je nach Bedarf die Druckstärke des Luftstromes zu verändern.

Um diese Uebelstände zu vermeiden, habe ich schon seit vielen Jahren statt der käuflichen Aspiratoren zwei grössere tubulirte Flaschen verwendet, deren Tubus durch eine Schlauchleitung von beliebiger Länge verbunden sind, während aus den in die Hälse der Flaschen eingesetzten durchbohrten Kautschukstopfen Schlauchleitungen zu einem messingnen Vierweghahn führten. Die vier Bohrungen desselben dienen zum Ansaugen der Luft, zum Herauspressen derselben und zur Verbindung mit den beiden Flaschen und sind so angeordnet, dass durch eine Vierteldrehung des Hahnes stets die obere volle Flasche mit der Ansaugöffnung, die untere leere mit der Auslassöffnung in Verbindung gesetzt werden kann. Mit Hülfe dieser Vorrichtung kann man nun zwar einen Luftstrom von beliebiger Druckstärke erzeugen; immerhin hat auch dieser Apparat den besonders für analytische Anfänger sehr störenden Nachtheil, dass man beim Umstellen der Flaschen einen entgegengesetzten Luftstrom erhält, sowie man die Regulirung des Hahnes vergisst. Dabei wird sehr oft Flüssigkeit in den ziemlich empfindlichen und kostspieligen Messinghahn gesaugt, und derselbe bald unbrauchbar gemacht.

Dieser Nachtheil ist nun durch ein von dem Laboratoriumsdiener Hrn. August Sacks construirtes, sehr einfaches Glasventil vermieden, mit dessen Hülfe der ganze Apparat ausserordentlich handlich und sehr preiswerth sich gestalten lässt. Die Construction des Ventiles, ist ohne Weiteres aus nebenstehender Fig. 1 verständlich. Als Ventilkappen dienen an dem Ende rund geschmolzene Glasstäbe, die, in das Glasrohr leicht eingeschliffen, bei geringer Druckdifferenz innerhalb und ausserhalb des Rohres ab-

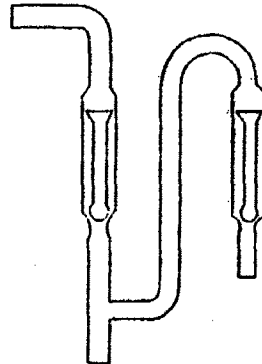


Fig. 1.

solnt dicht schliessen, aber andererseits auch wieder sehr leicht durch den geringsten entgegengesetzten Druck zum Spielen gebracht werden.

Fig. 2 zeigt den mit Hilfe dieser Ventile arbeitenden Aspirator¹⁾. Aus der Flasche *A* strömt das Wasser durch die Schlauchleitung in

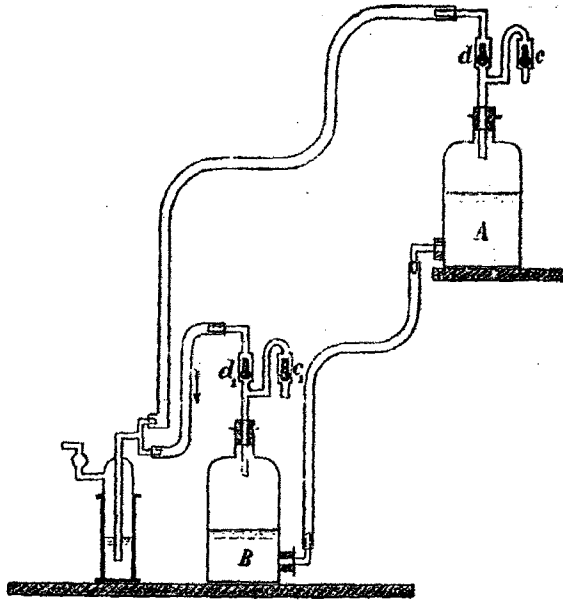


Fig. 2.

Flasche *B*; in ersterer entsteht dadurch ein Unterdruck, der die Ventilklappe *c* hebt und damit Luft ansaugt, während die Klappe *d* angesaugt und damit geschlossen wird. In der Flasche *B* herrscht in Folge des einströmenden Wassers Ueberdruck; dieser lüftet die Klappe *d*₁ und presst den Luftstrom in der Richtung des Pfeiles durch die Schlauchleitung und das T-Stück, während er die Klappe *c*₁ zudrückt. Der entweichende Luftstrom kann natürlich bequem mit Hilfe eines Quetsch- oder Glas-Hahnes regulirt werden.

Ist alles Wasser von *A* nach *B* geströmt, so braucht man, ohne irgend einen weiteren Handgriff anzuwenden, nur die Flaschen zu wechseln, die gefüllte *B* hoch und die leere *A* niedrig zu stellen, und der pressende Luftstrom geht ohne Unterbrechung weiter.

Benöthigt man statt eines pressenden eines saugenden Luftstromes, so ist nur die Schlauchleitung nebst T-Stück statt an *d* und *d*₁ an *c* und *c*₁ anzuschliessen.

¹⁾ Die Schlauchverbindungen sind der Uebersichtlichkeit wegen verkürzt ezeichnet.

Neben zahlreichen Anwendungen bei anderen analytischen Arbeiten eignet sich der Apparat auch ausgezeichnet als Ersatz für den Luftgasometer bei der organischen Elementaranalyse.

Die als »Gebrauchsmuster« geschützten Glasventile sowohl, wie der ganze, fertig montirte Apparat, können durch den Glasbläser Hrn. Reinhold Burger, Berlin N., Chausséeestr. 2 E, bezogen werden.

Berlin N., 12. Juni 1899. Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

278. P. Walden: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

In meinen vorangegangenen Mittheilungen¹⁾ hatte ich den Nachweis geführt, dass die in chemischer Beziehung identische Wirkung von Silberoxyd und Kalihydrat in optischer Hinsicht zu gerade entgegengesetzten Resultaten führt, indem beispielshalber die *L*-Chlorbernsteinsäure bei der Hydroxylierung mit Silberoxyd zur Linksäpfelsäure, dagegen bei der Hydroxylierung mit Kalihydrat zur Rechtsäpfelsäure führte — es trat also eine Umkehrung des optischen Charakters ein; dem Kalihydrat analog verhält sich auch Barythydrat und Ammoniak. — In weiterer Verfolgung dieser eigenartigen Thatsachen handelte es sich darum, auch die anderen Basen in den Kreis der Untersuchung hereinzuziehen und auf ihr Verhalten bei der Hydroxylierung optisch-activer Halogenverbindungen zu prüfen, denn hierdurch hoffte ich der Lösung der für mich interessanten Fragen näher zu kommen, nämlich: welches von den angewandten Hydroxylierungsmitteln wirkt normal, und wodurch wird bei dem die optische Umkehrung bewirkenden Medium der abnorme Gang verursacht?

I. Verhalten von Natronhydrat. Zu der Lösung von 14 g *L*-Chlorbernsteinsäure in 500 cem Methylalkohol wurde eine Lösung von 19 g reinsten Natronhydrats in 500 cem Methylalkohol gegeben; die klare Lösung besass noch nach 3-tägigem Stehen eine unveränderte Linksdrehung: $l = 2$ cm, $c = 1.4$, $\alpha_D = -1.5^\circ$, $[\alpha]_D = -53.6^\circ$. Als dann wurde die ganze Flüssigkeitsmenge bis zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure zersetzt und wiederum verdampft; beim Extrahiren mit Aceton resultirten 5 g roher Säure, die noch unzersetzte *L*-Chlorbernsteinsäure enthielt. In Folge dessen war die Drehung bei Zusatz von Cranylnitrat und Kalihydrat²⁾ geringer, und zwar betrug sie:

$$[\alpha]_D = +150^\circ.$$

¹⁾ Diese Berichte 29, 133; 30, 2795; 30, 3146.

²⁾ Diese Berichte 30, 2892.

Wird statt der Linkssäure die *d*-Chlorbernsteinsäure in gleicher Weise mit Natronhydrat, verarbeitet, so erhält man ebenfalls Aepfelsäure gemischt mit viel *d*-Chlorbernsteinsäure, und erhält bei Zusatz von alkalischer Uranylratlösung eine Rechtsdrehung $[\alpha]_D = -120^\circ$. Da ich nun früher nachgewiesen hatte, dass sowohl die *l*-, als auch die *d*-Chlorbernsteinsäure durch alkalische Uranylratlösung in ihrer Drehungs-Richtung und -Grösse praktisch nicht verändert werden, während die Aepfelsäure eine enorme Steigerung ihrer Activität erfährt, so muss aus den eben mitgetheilten Daten gefolgert werden, dass bei dem Ersatz des Halogens in der *l* resp. *d*-Chlorbernsteinsäure durch die Hydroxylgruppe mittels methylalkoholischen Natronhydrats aus der Linkschlorbernsteinsäure die Rechtsäpfelsäure und aus der Rechtschlorbernsteinsäure die Linksäpfelsäure entsteht. Die geringeren Werthe zeigen, dass die Hydroxylierung in träger und unvollkommener Weise sich vollzieht, was theilweise durch den specifischen Charakter des Natronhydrats, theilweise durch die grosse Verdünnung verursacht sein mag; letztere war jedoch nothwendig, da beim Benutzen von doppelt so concentrirten Lösungen sofortige Salzausscheidung und Bildung von viel Fumarsäure auftrat.

II. Verhalten von Lithiumhydroxyd. Die Versuche mit dieser Base konnten leider nicht in alkoholischer Lösung ausgeführt werden, da das käufliche Lithium oxydatum sich als überaus schwerlöslich in Methylalkohol erwies und andererseits das Kochen der in Methylalkohol gelösten *l*-Chlorbernsteinsäure mit dem festen Lithiumhydroxyd zu vollkommen inactiven Producten führte. Es wurden daher 15 g *l*-Chlorbernsteinsäure ($= \frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) in 500 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 10 g Lithiumhydroxyd ($= \frac{4}{10}$ Mol.-Gew.) in 500 ccm Wasser versetzt und einen Tag in der Sonne stehen gelassen, die Drehung betrug $\alpha_D = \pm 0^\circ$; nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad wurde zwecks Isolirung der Aepfelsäure, wie oben, verfahren; die geringe Menge extrahirter roher Säure ergab bei Gegenwart von alkoholischem Uranylrat eine Rechtsdrehung $[\alpha]_D = +100^\circ$. Hieraus ist zu folgern, dass bei der Einführung der OH-Gruppe aus der Linkschlorbernsteinsäure eine Rechtsäpfelsäure entstanden ist.

III. Verhalten von Rubidiumhydroxyd. Es wurde wiederum $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. = 15 g *l*-Chlorbernsteinsäure in ca. 500 ccm käufli. Methylalkohol gelöst und mit der Lösung von $\frac{4}{10}$ Mol.-Gew. = 41 g Rubidiumhydroxyd (Merck) in ca. 500 ccm Methylalkohol vermischt, sodass das ganze Volumen 1000 ccm betrug; die Flüssigkeit bleibt auch bei längerem Stehen klar; ihre Anfangsdrehung: $c = 1.5$, $l = 1$ cm, $\alpha_D = -1^\circ$, $[\alpha]_D = -66^\circ$, änderte sich bei mehrstündigem Stehen nicht. Die ganze Flüssigkeitsmasse wurde auf dem Wasserbad ein-

gedampft; die restirende Salzmasse wurde nun mit Salzsäure zersetzt, wiederum bis zur Trockne verdampft und mit Aceton extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Acetons verbleibende Rückstand wurde durch Behandeln mit Wasser und Aceton weiter gereinigt, um möglichst vollständig die Fumarsäure und das Rubidiumchlorid zu entfernen: es resultirten 5 g Aepfelsäure, die bei Anwesenheit von ammoniakalischem ¹⁾Uranylнитrat folgende Drehung ergaben: $c = 0.5$, $l = 1 \text{ cm}$, $\alpha_D = +2.2^\circ$, $[\alpha]_D = +440^\circ$. Hiernach ist das Reactionsproduct zwischen Rubidiumhydroxyd und Linkschlorbernsteinsäure nahezu reine Rechtsäpfelsäure.

Zusammen mit den früheren Versuchen kennen wir jetzt das Verhalten von folgenden löslichen Basen in ihrer Wirkung auf die optisch-activen Halogenbernsteinsäuren: Lithiumhydroxyd, Ammoniak, Natronhydrat, Kalihydrat, Rubidiumhydroxyd, Baryumhydroxyd, sie alle zeigen, sei's in wässriger, sei's in methylalkoholischer Lösung, das gleiche Verhalten, d. h. alle die genannten Basen führen bei der Hydroxylierung der optisch-activen Chlorbernsteinsäure zu Aepfelsäuren, welche die entgegengesetzte Drehungsrichtung besitzen, wie die Halogenbernsteinsäuren. Andererseits setzen sich diese Basen in den directen Gegensatz zum Silberoxyd, welches die Hydroxylierung ohne Zeichenänderung bewirkt. Von dem Gedanken ausgehend, dass das Silberoxyd bezw. die Silbersalze schwerlich ohne Analoga sein dürften, indem doch gewiss auch andere, dem Silber chemisch nahe stehende Metalle in ihren unlöslichen Oxyden einen dem Silber gleichen optischen Effect bei dem Halogenansatz würden erzielen lassen, habe ich in den nachstehenden Versuchen eine grössere Zahl von Oxyden mit mehr oder weniger oder garnicht ausgeprägten basischen Eigenschaften durchmustert.

IV. Verhalten des Quecksilberoxydes. 20 g *l*-Brombernsteinsäure, gelöst in 100 ccm Wasser, wurden mit frisch bereitetem Quecksilberoxyd (aus 60 g Quecksilberchlorid gefällt und mit warmem Wasser ausgewaschen) versetzt; nach 10-stündigem Erhitzen der Reactionsmasse wurde ein weisslicher Niederschlag erhalten, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, das von Schwefelquecksilber getrennte Filtrat wurde mit der vom obigen weisslichen Reactionsproduct abgegossenen Flüssigkeit vereinigt und abermals mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Abfiltriren und Eindunsten des Filtrats resultirten 6 g Aepfelsäure, die jedoch noch Quecksilber enthielten und etwas bräunlich aussahen; ohne weitere Reinigung wurden sie unter Zusatz von alkalischer Uranylнитratlösung polarisirt und

¹⁾ Es sei betont, dass statt des Kalihydrats die äquivalente Menge wässrigen Ammoniaks angewandt werden kann, wobei durch das Uranylнитrat dieselbe Drehungssteigerung erzielt wird.

dabei folgendes Resultat erhalten: $c = 0.7$, $l = 2 \text{ dcm}$, $\alpha_D = -2.4^\circ$, $[\alpha]_D = -172^\circ$.

V. Verhalten des Quecksilberoxyduls. 20 g (= $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) *l*-Brombernsteinsäure wurden in 500 ccm Wasser mit $\frac{2}{10}$ Mol.-Gew. frischgefällten und sorgfältig ausgewaschenen Quecksilberoxyduls während 20 Stunden auf dem Wasserbade bei 50–60° digerirt. Der Rückstand, sowie das Filtrat wurden alsdann durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit und in üblicher Weise eingeeengt und gereinigt; es wurden 7 g in Aceton lösliches Product (Aepfelsäuregemisch) erhalten.

Bei Gegenwart der alkalischen Uranylnitratlösung wurde die Drehung erhalten.

$$c = 0.5, l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = -0.65^\circ, [\alpha]_D = -130^\circ.$$

Bekanntlich zerfällt das Quecksilberoxydul sehr leicht in Quecksilberoxyd und Quecksilber, sodass in dem vorliegenden Fall die hydroxylirende Wirkung entweder durch das Gemisch von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, oder nur durch Quecksilberoxyd bedingt sein kann.

VI. Verhalten des Zinnoxidulhydrats. 15 g (= $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) *l*-Chlorbernsteinsäure wurden mit $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. frischgefällten Zinnoxidulhydrats (aus 40 g $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ und Kaliumcarbonat) in $\frac{1}{2}$ L Wasser während 8 Stunden im warmen Wasserbad digerirt. Das citronengelbe Pulver, sowie die überstehende Flüssigkeit wurden einzeln und andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt; beide Filtrate wurden vereinigt, eingedampft und durch Wasser und Aceton gereinigt. Es resultirten 5 g rohe Aepfelsäure, die bei der Polarisation sich als rechtsdrehend erwiesen.

In Gegenwart von ammoniakalischer Uranylnitratlösung:

$$c = 1.5, l = 1 \text{ dcm}, \alpha_D = +2.0^\circ, [\alpha]_D = +133^\circ.$$

VII. Verhalten des Kupferoxyds. 26 g krystallisirtes Kupfersulfat (= $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) wurden in Wasser gelöst und mit Natronhydrat heiss gefällt; nach andauerndem Waschen des Niederschlages mit Wasser wurde derselbe in 150 ccm Wasser suspendirt und mit 150 ccm der wässrigen Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. (= 15 g) *l*-Chlorbernsteinsäure vermischt. Nach mehrstündigem Digeriren auf dem Wasserbade tritt eine volltändige Lösung ein; die hellblaue Flüssigkeit wurde nun eingedampft und mit Wasser aufgenommen — um die Umsetzung möglichst vollständig zu machen, wurde das Eindampfen und Wiederauflösen einige Male wiederholt —, alsdann die klare Lösung andauernd mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach der Entfernung des Kupfers wurde das Filtrat zur Trockne eingedampft; bei der fractionirten Krystallisation wurden gewonnen: 6 g *l*-Chlorbernsteinsäure und 5 g

Äpfelsäure. Die Äpfelsäure erwies sich bei Zusatz der alkalischen Uranylнитratlösung als stark rechtsdrehend:

$$c = 0.5, l = 1 \text{ cm}, \alpha_D = + 1.50, [\alpha]_D = + 300^\circ.$$

Wir erkennen, dass sich die Hydroxylierung durch das Kupferoxyd in normaler Weise vollzogen hat, und zwar ist wiederum eine Umkehr der Drehungsrichtung eingetreten; andererseits zeigt die grosse Menge zurückgewonnener unzersetzter *l*-Chlorbernsteinsäure, dass die gewählten Verhältnisse zwischen der Säure und dem Kupferoxyd abgeändert werden müssen, falls man eine möglichst vollständige Hydroxylierung erzielen will.

Der nächste Versuch wurde daher mit der doppelten Menge Kupferoxyd (= 2 Mol.-Gew., aus 50 g krystallisirtem Kupfersulfat erhalten) und der obigen Menge (15 g) *l*-Chlorbernsteinsäure (= 1 Mol.-Gew.) angestellt und in derselben Art zu Ende geführt, nur konnte hierbei, trotz zwölfstündigen Erwärms, keine vollständige Lösung des Kupferoxyds erzielt werden. Es wurden, nach der Aceton-Extraction des Trocknrückstandes, aus dem Schwefelwasserstofffiltrate 11 g roher Säure isolirt, die jedoch noch Chlorbernsteinsäure enthielten, da aus der wässrigen Lösung der Rohsäure mittels Aether eine geringe Quantität *l*-Chlorbernsteinsäure ausgezogen werden konnte. Die Äpfelsäure besass Rechtsdrehung und zwar in alkalischer Uranylнитratlösung:

$$c = 0.7, l = 1 \text{ cm}, \alpha_D = + 2.3^\circ, [\alpha]_D = + 330^\circ.$$

Es ergibt sich, dass bei der Einführung der Hydroxylgruppe an die Stelle des an asymmetrischen activen Kohlenstoffatom befindlichen Chlors durch das Kupferoxyd eine Umkehr der Drehungsrichtung auftritt, indem die Linkschlorbernsteinsäure in eine Rechtsäpfelsäure übergeführt wird.

VIII. Verhalten des Thalliumhydroxyds. Aus Thallsulfat (35 g) wurde durch Fällen mit der berechneten Menge Baryhydrat eine Lösung von ca. 30 g Thalliumhydroxyd (TIOH) in 500 ccm Wasser hergestellt; andererseits bereitete man eine Lösung von 10 g ($\frac{1}{20}$ Mol.-Gew.) *l*-Brombernsteinsäure in 30 ccm Wasser. Beim Vermischen beider Lösungen trat sofort eine weissliche Trübung auf; beim zweistündigen Stehen schied sich eine erhebliche Menge eines gelblichen Niederschlages (TIBr) aus, durch Einstellen in ein auf 60–80° erwärmtes Wasserbad wird die Reaction beschleunigt bzw. zu Ende geführt. Die Reaktionsmasse wurde nach 2-stündigem Erhitzen filtrirt, das Filtrat mit wässrigem Bromwasserstoff vom Thallium befreit und — nach abermaligem Filtriren — auf dem Wasserbad eingedampft. Es resultirten 7 g unreiner Säure; in wässriger Lösung war dieselbe linksdrehend:

$$c = 19, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = - 1.0^\circ, [\alpha]_D = - 2.6^\circ.$$

Bei Zusatz von alkalischer Uranylnitratlösung ergab sich die folgende Linksdrehung:

$$c = 1.6, l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = -3.25^\circ, [\alpha]_D = -203^\circ.$$

Es ergibt sich hieraus, dass thatsächlich Linksäpfelsäure vorliegt, welche aus der *l*-Brombernsteinsäure durch Hydroxylierung mittels Thalliumhydroxyd entstanden ist.

IX. Verhalten von Thalliumsesquioxyd. 17 g (= $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) *l*-Brombernsteinsäure wurden in 500 ccm Wasser mit 1 Mol. Thalliumhydroxyd (aus 30 g TiCl_3 durch Alkali vorsichtig gefällt) versetzt und auf dem Wasserbad bei 50–60° mehrere Stunden digerirt. Nach dem Fällen des Thallium als Chlorür, Eindampfen, Behandeln mit wenig Wasser und Aceton wurden 7 g rohe Aepfelsäure isolirt. Sowohl in concentrirter wässriger Lösung, als auch bei Zusatz von alkalischer Uranylnitratlösung, erwies sich die Säure als optisch activ.

X. Verhalten von Palladiumoxydulhydrat. — Aus 30 g Palladiumchlorür ($\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) wurde durch Kaliumcarbonat das Palladiumoxydulhydrat gefällt und mit 17 g *l*-Brombernsteinsäure in 500 ccm Wasser versetzt. Nach etwa 12-stündigem intensivem Erhitzen in einem siedenden Wasserbad wurde die ganz dunkel g-färbte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, verdampft und in der bekannten Weise weiter behandelt.

Es wurden 3 g acetonlösliche Säure gewonnen.

Bei Zusatz von ammoniakalischer Uranylnitratlösung wurde Linksdrehung beobachtet:

$$c = 0.8, l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = -1.0^\circ, [\alpha]_D = -125^\circ.$$

XI. Verhalten von Cadmiumhydroxyd. — 55 g Cadmiumjodid ($\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) wurden mit 25 g Kalihydrat gefällt und dreimal mit warmem Wasser ausgewaschen; das gesammte Cadmiumhydroxyd wurde nun mit der wässrigen Lösung von 15 g *l*-Brombernsteinsäure versetzt und die gesammte Reactionsmasse mit Wasser auf 400 ccm aufgefüllt. Durch zehnstündiges Erwärmen im kochenden Wasserbad wurde die Reaction nach Möglichkeit gefördert; zwecks vollständiger Einwirkung wurde schliesslich die breiige Masse unter ständigem Rühren auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Behufs Entfernung des Cadmiums wurde der Trockenrückstand mit Wasser aufgerührt und durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Cadmium als Sulfid gefällt; durch Filtriren wurde das Cadmiumsulfid entfernt und das Filtrat bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand war in Aceton vollkommen löslich, also frei von Cadmium; die Acetonlösung wurde verdunstet und hinterliess eine bräunliche Masse, die durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Kochen mit Thierkohle entfärbt wurde. Nach Verdampfen des Wassers wurden schliess-

lich 8 g Aepfelsäure gewonnen. In wässriger Lösung war die Säure rechtsdrehend:

$$c = 40, l = 200 \text{ mm}, \alpha_D = + 2.25^\circ, [\alpha]_D = + 2.8^\circ.$$

Die Drehung in Gegenwart der alkalischen Uranylнитratlösung betrug für

$$c = 0.8, l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = + 2.45^\circ, [\alpha]_D = + 301^\circ.$$

Demnach liegt hier eine Rechtsäpfelsäure vor, die aus der Linksbrombernsteinsäure durch Cadmiumhydroxyd gebildet worden ist.

XII. Verhalten von Bleihydroxyd. — Durch Fällen von 55 g Bleinitrat mittels Kalihydrat wurde Bleihydroxyd dargestellt, das durch andauerndes Waschen mit warmem Wasser gereinigt wurde. Alsdann wurde das feuchte Bleihydroxyd mit der wässrigen Lösung von 15 g *l*-Chlorbernsteinsäure vereinigt und die Mischung während 6 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt; bei wiederholtem Durchschütteln war allmählich eine Reaction eingetreten, die sich äusserlich dadurch kundthat, dass das Bleihydroxyd in Lösung gegangen war, während auf dem Boden des Kolbens eine zähe Masse sich abgeschieden hatte, die in ihrem Aussehen sofort auf äpfelsaures Blei hinwies. Die klare, warme Lösung wurde abgossen und der erwähnte Niederschlag mehrmals mit warmem Wasser ausgewaschen, fein verrieben und unter Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt. Durch Filtration wurde das abgeschiedene Schwefelblei von der Flüssigkeit getrennt, die letztere gab nach dem Eindampfen ca. 10 g Rückstand, der zum grössten Theil in wenig Wasser unlöslich war (Fumarsäure), während 3½ g rohe Aepfelsäure extrahirt werden konnten.

Die Aepfelsäure erwies sich als rechtsdrehend, und zwar gab sie in Gegenwart der alkalischen Uranylнитratlösung die folgende Ablenkung:

$$c = 0.6, l = 100 \text{ mm}, \alpha_D = + 1.0^\circ, [\alpha]_D = + 170^\circ.$$

Demnach liegt (unreine) Rechtsäpfelsäure vor, die durch Hydroxylierung vermittelt Bleihydroxyd aus der Linkschlorbernsteinsäure entstanden ist. In gleicher Weise verhält sich *l*-Brombernsteinsäure.

Im Vorstehenden haben wir die mannichfachsten basischen Verbindungen (Metall-Oxyde und -Hydroxyde) auf den optischen Charakter ihrer Hydroxylierungswirkung untersucht. Zum Schluss sei noch das Resultat mitgetheilt, welches bei der Einwirkung der schwächsten Base, des Wassers, auf die active Halogenbernsteinsäure erzielt wurde: die Untersuchung gerade dieses Körpers auf seine spezifische Wirkung war insofern von besonderem Interesse, als er der Begleiter der meisten anderen, basischen Oxyde war, da ja diese in wässriger Lösung zur Einwirkung gebracht wurden.

XIII. Wirkung des Wassers. — 10 g *l*-Brombernsteinsäure wurden in 500 ccm Wasser gelöst; die Anfangsdrehung von $[\alpha]_D = -55^\circ$ nahm beim gelinden Erwärmen rasch ab, um nach längerem Stehen oder mehrstündigem Erwärmen sich der Null zu nähern. Die ganze Flüssigkeit wurde alsdann bis zur Trockne verdampft; durch Auslaugen des Trockenrückstandes mit wenig Wasser wurde die Fumarsäure (ca. 3 g) von dem löslichen Antheil geschieden und das Filtrat eingedampft; ca. 5 g Rückstand. Diese 5 g wurden mit absolutem Aether behandelt, wodurch die unzersetzte *l*-Brombernsteinsäure (3 g) von der gebildeten Aepfelsäure (2 g) geschieden wurde.

Die wässrige Lösung gab, bei Zusatz von ammoniakalischer Uranylratlösung, folgende Drehung:

$$c = 0.8, l = 1 \text{ dm, } \alpha_D = -1.7^\circ, [\alpha]_D = -212^\circ.$$

Demnach war durch die Einwirkung des Wassers auf die *l*-Brombernsteinsäure Linksäpfelsäure entstanden; es sei noch besonders betont, dass die etwaige Annahme eines minimalen Alkaligehaltes in dem Wasser — als aus den Glasgefäßen durch das andauernde Kochen ausgelaugt — nicht zur Erklärung der Hydroxylierung und des optischen Charakters der entstandenen Aepfelsäure herangezogen werden kann, da sowohl Kalihydrat, als auch Natriumhydrat eine Rechtsäpfelsäure liefern müssten — die Linksäpfelsäure ist daher in dem vorliegenden Falle als ein Product der specifischen optischen Wirkung des Wassers aufzufassen. Andererseits ist bemerkenswerth, dass die *l*-Brombernsteinsäure in wässriger Lösung trotz des andauernden Kochens nur zum Theil sich zersetzt, indem gegen 30 pCt. der Säure regenerirt werden konnten.

Fassen wir nun die Resultate der Einwirkung von Hydroxyden und Oxyden auf die optisch activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren zusammen: Es wurden untersucht 17 basische Oxyde, und zwar von Hydrogenium, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Thallium, Ammonium, Silber, Kupfer, Cadmium, Baryum, Quecksilber, Blei, Zinn, Palladium. Sämmtliche Sauerstoffverbindungen ermöglichen, sei es in wässriger, sei es in methylalkoholischer Lösung, die Hydroxylierung des Chlors und Broms, wobei die sonst als Hauptreaction beobachtete Halogenwasserstoffabspaltung und Bildung ungesättigter Säuren (Fumarsäure) durch entsprechende Abänderung der Versuchsbedingungen (geringe Concentration und niedrige Temperatur) entweder auf ein Minimum, oder sehr erheblich zurückgedrängt werden kann. Hierbei resultiren durchweg (mit Ausnahme von Thallhydroxyd) optisch active Hydroxyproducte (*l*- oder *d*-Aepfelsäure) — es tritt also kein Verlust der Activität ein. Dagegen lassen die an sich optisch inactiven basischen Oxyde in stereochemischer Beziehung einen bisher nicht bekannten und nicht vorhergesehenen Unterschied erkennen: die eine Gruppe der Basen liefert Aepfelsäuren mit derselben Drehungsrich-

tung, wie die angewandte Halogenverbindung, während die andere Gruppe zu entgegengesetzt drehenden Aepfelsäuren führt. Die folgende Uebersicht giebt die erwähnten zwei Gruppen mit der durch jede Base erhaltenen Aepfelsäure und ihrer specifischen Drehung wieder:

Active Halogenbernsteinsäure (Ausgangsmaterial)	Angewandtes Hydroxy-irungsmittel	Isolirte Aepfelsäure und deren spec. Drehung
I. <i>l</i> -Chlor-Bernsteinsäure	Ag ₂ O	<i>l</i> -Aepfelsäure [α] _D = ca. - 460°
<i>l</i> -Brom- »	H ₂ O	<i>l</i> - » [α] _D = - 212°
<i>l</i> -Brom- »	TiOH	<i>l</i> - » [α] _D = - 203°
<i>l</i> -Brom- »	HgO	<i>l</i> - » [α] _D = - 172°
<i>l</i> -Brom- »	Hg ₂ O	<i>l</i> - » [α] _D = - 130°
<i>l</i> -Brom- »	PdO	<i>l</i> - » [α] _D = - 125°
II. <i>l</i> -Brombernsteinsäure	Tl ₂ O ₂	<i>l</i> -Aepfelsäure [α] _D = ± 0°
III. <i>l</i> -Chlor-Bernsteinsäure	RbOH	<i>d</i> -Aepfelsäure [α] _D = + 440°
<i>l</i> -Chlor- »	KOH	<i>d</i> - » [α] _D = + 425°
<i>l</i> -Chlor- »	NH ₄ .OH	<i>d</i> - » [α] _D = ca. + 460°
<i>l</i> -Chlor- »	CuO	<i>d</i> - » [α] _D = + 330°
<i>l</i> -Brom- »	Cd(OH) ₂	<i>d</i> - » [α] _D = + 301°
<i>l</i> -Chlor- »	Ba(OH) ₂	<i>d</i> - » [α] _D = + 170°
<i>l</i> -Chlor- (Brom)- »	Pb(OH) ₂	<i>d</i> - » [α] _D = + 170°
<i>l</i> -Chlor- »	NaOH	<i>d</i> - » [α] _D = + 150°
<i>l</i> -Chlor- »	Sn(OH) ₂	<i>d</i> - » [α] _D = + 133°
<i>l</i> -Chlor- »	LiOH	<i>d</i> - » [α] _D = + 100°

Zur Gruppe I, d. h. zur Gruppe derjenigen basischen Oxyde, welche den Uebergang von der Halogenbernsteinsäure zur Aepfelsäure ohne Aenderung des Sinnes der optischen Activität vermitteln, gehören also die Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Palladiums und Thalliums, sowie das Wasser. Die Umkehrung der Drehungsrichtung bewirken die basischen Oxyde bzw. Hydroxyde des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Ammoniums, Baryums, Kupfers, Cadmiums, Bleis, Zinns; in der Reihe dieser Oxyde finden sich alle jene, die wir gewohnt sind als die stärksten Basen zu betrachten.

Ferner fallen uns bei der Betrachtung der Zahlen der letzten Rubrik die grossen Unterschiede in den Werthen für die specifische Drehung der Aepfelsäure auf; es findet ein Abfall statt — von dem Werthe für die reine Aepfelsäure [α]_D = ± 460° angefangen — bis herab auf [α]_D = ± 100°. Naturgemäss ist dieses bedingt durch die Inhomogenität des Materials, indem der activen Säure beigemischt ist eine für jede angewandte Base charakteristische Menge inactiver Säure; das Problem lässt sich demnach darauf zurückführen, dass

und warum die verschiedenen Basen je einer bestimmten Gruppe neben der Bildung des einen optischen Antipoden nach die Entstehung des andern in wechselnden Mengen aufweisen?

Hierbei können mehrere Umstände maassgebend sein. 1. Da die Entstehung inactiver Stoffe aus activen Isomeren dem Zustand des grösseren Gleichgewichts entspricht, so wird für jede Base, entsprechend den mehr oder weniger von einander abweichenden Versuchsbedingungen, eine grössere oder geringere Menge beider optischer Antipoden sich bilden. Wir haben jedoch noch ein anderes Moment zu beachten: 2. Das Hydroxylierungsmittel, nämlich die wässrige Lösung des basischen Oxyds, besteht aus zwei wirksamen Bestandtheilen, dem Alkali und dem Wasser; im Falle der Gruppe III ist die optische Wirkung jedes dieser Stoffe einander entgegengesetzt, daher lässt sich eine Compensation der Wirkung, d. h. eine Entstehung auch des Linksisomeren neben der *d*-Aepfelsäure, erwarten, wodurch die spezifische Drehung des Endproducts geringer ausfallen wird. Es lässt sich 3. jedoch leicht nachweisen, dass hierbei noch gewisse spezifische Factoren der Basen mitspielen, da die letzteren in ihren Wirkungen sich nicht einfach überdecken, keine einfache Superposition zeigen, — falls sie sich algebraisch summiren würden, dürfte die Gruppe III gar nicht existiren, indem die Quantität des Wassers diejenige des Alkalis bei weitem überwiegt, also aus der *l*-Brombernsteinsäure und wässrigem basischem Oxyd immer nur die *l*-Aepfelsäure sich bilden müsste. — Es konnte jedoch noch 4. vorausgesetzt werden, dass das zur Hydroxylierung angewandte Alkali auf die aus der activen Halogensäure entstehende, active oder inactive Aepfelsäure umwandelnd reagirt, indem z. B. die durch die spezifische Wirkung des Wassers gebildete *l*-Aepfelsäure in Gegenwart des Alkalis in die *d*-Aepfelsäure übergeht: Solche stereochemische Umgruppierungen mittels Alkalien sind ja in der Zuckergruppe durch die originellen Studien von Lobry de Bruyn bekannt geworden. Es konnte 5. noch die racemisirende Wirkung der Alkalien auf die entstandene active Aepfelsäure in Frage kommen, wie sie durch die Arbeiten von Hollemann und Boeseken¹⁾ dargethan worden ist.

Zur Illustration des eraten Punktes, der Rolle der Versuchsbedingungen, seien nur folgende Beispiele angeführt: *l*-Chlorbernsteinsäure, in methylalkoholischer Lösung mit 3 Mol.-Gew. Lithiumhydroxyd versetzt, — lieferte nach andauerndem Erwärmen zwecks Lösung des schwerlöslichen Alkalis — nur inactive Aepfelsäure, während in wässriger Lösung *d*-Aepfelsäure erhalten wurde; *l*-Brombernsteinsäure führte bei mehreren, länger dauernden Versuchen und bei Anwendung von Bleioxydhydrat und Bleicarbonat zu inactiver Aepfelsäure, während

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 17, 66, 224, 323.

bei andern Versuchsreihen (s. o.) rechtsdrehende Aepfelsäure extrahirt werden konnte; ebenso konnte mehrmals beobachtet werden, dass *l*-Chlor oder *l*-Brom-Bernsteinsäure mit Silber-Oxyd, -Carbonat oder -Nitrat, bei anscheinend gleichen Versuchsbedingungen, statt zur *l*-Aepfelsäure zu führen, die optisch inactive Säure gaben.

Um die gleichzeitige Wirkung mehrerer Alkalien zu verfolgen, d. h. um zu constatiren, ob eine Superposition bei Anwendung optisch entgegengesetzt wirkender Basen stattfindet, wurden die nachstehenden Versuche angesetzt.

XIV. Wirkung von Thalliumhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Auf $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew. *l*-Brombernsteinsäure wurden $\frac{2}{10}$ Mol.-Gew. Base in verdünnter alkoholischer Lösung zur Wirkung gebracht, indem die eine Hälfte der Base Kalihydrat, die andere Hälfte aber Thalliumhydroxydul war. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde in der bereits skizzirten Weise die Aepfelsäure isolirt, — sie erwies sich als schwach linksdrehend, und zwar betrug bei Zusatz von ammoniakalischer Uranyl-nitratlösung,

$$\text{für } c = 0.7, l = 1 \text{ dcm, } \alpha_D = - 0.15^\circ, [\alpha]_D = - 21^\circ.$$

XV. Wirkung von Silbersalz und Kaliumhydroxyd.

20 g *l*-Brombernsteinsäure (= $\frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) wurden mit 12 g Kalihydrat (= $\frac{2}{10}$ Mol.-Gew.) versetzt, die 400 ccm betragende Salzlösung wurde alsdann mit 100 ccm Silbernitratlösung ($c = 17 \text{ g} = \frac{1}{10}$ Mol.-Gew.) vereinigt und nach mehrtägigem Stehen und häufigem Umschütteln von dem gelblichen Niederschlag durch Filtration getrennt: Der Niederschlag erwies sich als nahezu reines Silberbromid, während das Filtrat beim Einengen auf dem Wasserbad und Verarbeiten in der üblichen Weise ca. 11 g rohe Aepfelsäure ergab; dieselbe erwies sich bei Zusatz von ammoniakalischer Uranyl-nitratlösung als *l*-Aepfelsäure:

$$c = 0.8, l = 1 \text{ dcm, } \alpha_D = - 1.80^\circ, [\alpha]_D = - 225^\circ.$$

XVI. Wirkung von Silberoxyd und Ammoniak. 25 g *l*-Chlorbernsteinsäure wurden in Wasser gelöst und mit der Lösung von 4 Mol.-Gew. frisch gefälltem Silberoxyd (aus 70 g Silbernitrat) in verdünntem Ammoniak vermischt; die erhaltene klare Flüssigkeit wurde an einem dunkeln Ort und ohne Erwärmen sich selbst überlassen. Nach mehrtägigem Stehen bildeten sich in dem Kolben Krusten, und es schied sich ein schwacher Silberspiegel ab; der Niederschlag wurde durch Filtration getrennt und ergab nach der Zersetzung mit Salzsäure nur inactive Producte, während das Filtrat beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure und entsprechender Extraction mit Alkohol und dann mit Aceton, neben viel Fumarsäure, 2 g Aepfelsäure lieferte, welche sich als *d*-Aepfelsäure herausstellte:

$$c = 0.75, l = 1 \text{ dcm, } \alpha_D = + 2.25^\circ, [\alpha]_D = + 300^\circ.$$

Im Fall einer Superposition bei der Anwendung dieser optisch entgegengesetzt reagirenden Basen und unter Zugrundelegung der spezifischen Wirkung der einzelnen Basen nach den Gruppen I und III war folgendes Resultat zu erwarten:

Beispiel XIV — gleiche Mengen Thalliumhydroxydul und Kaliumhydroxyd — sollte *i*-Aepfelsäure ergeben, da eine Compensation eintreten musste; statt dessen entsteht *l*-Aepfelsäure.

Beispiel XV — 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol.-Gew. Silberhydroxyd — sollte *d*-Aepfelsäure liefern, da eine Uebercompensation der Silberwirkung durch das überschüssige Kalihydrat erwartet werden durfte; statt dessen entsteht *l*-Aepfelsäure.

Beispiel XVI — 4 Mol.-Gew. Silberhydroxyd und viel Ammoniak — sollte zur *d*-Aepfelsäure führen, was auch thatsächlich erhalten wurde.

Hieraus ergibt sich, dass beim Zusammenwirken mehrerer Basen der optische Charakter des resultirenden Hydroxyproductes nicht ohne Weiteres vorausbestimmt werden kann, weil der optische Effect der angewandten Hydroxylyrungs mittel sich nicht als algebraische Summe der spezifischen Wirkungen der einzelnen Basen ergibt. —

Anlässlich des 4. und 5. der oben aufgeworfenen Umstände, der etwaigen invertirenden Wirkung des überschüssigen Alkalis auf die gebildete Aepfelsäure, wurden folgende Versuche unternommen:

XVII. Wirkung von concentrirtem Kalihydrat auf *l*-Aepfelsäure. 14 g getrocknete *l*-Aepfelsäure wurden in wässriger Lösung mit 3 Mol.-Gew. Kalihydrat (17 g) versetzt und auf 45 ccm aufgefüllt. Die Anfangsdrehung betrug: $l = 1$ dem, $\alpha_D = -2.2^\circ$, $c = 31$, $[\alpha] = -7^\circ$; die verkorkte Flasche wurde an einem dunkeln Orte während 16 Monaten stehen gelassen und alsdann wieder polarisirt: $\alpha_D = -2.12^\circ$, $[\alpha]_D = -7^\circ$. Demnach hatte bei dieser andauernden Einwirkung des Kalihydrats in der sehr concentrirten Lösung und ohne Temperatursteigerung keine optische Veränderung der *l*-Aepfelsäure stattgefunden.

XVIII. Wirkung von verdünntem Kalihydrat unter Erwärmen auf *l*-Aepfelsäure. 13 g *l*-Aepfelsäure wurden, wie oben, mit 17 g Kalihydrat versetzt und auf 150 ccm mit Wasser aufgefüllt; alsdann wurde die Lösung während 36 Stdn. auf 100° erhitzt, mit der erforderlichen Menge concentrirter Salzsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Die durch Aceton und Alkohol extrahirte Aepfelsäure wurde zwecks weiterer Reinigung in das Bleisalz verwandelt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die resultirende Aepfelsäure war linksdrehend, d. h. hatte bei den verschiedenen Operationen ihren optischen Charakter nicht verändert.

XIX. Wirkung von Kalihydrat auf *i*-Aepfelsäure. 6.5 g inactive Aepfelsäure wurden mit 3 Mol.-Gew. Kalihydrat (85 g) versetzt

und die 200 ccm betragende wässrige Lösung wie unter XVIII weiter behandelt. Nach dem Extrahiren mit Aceton wurden ca. 5 g Aepfelsäure zurückgewonnen, welche sich trotz zugefügter ammoniakalischer Uranylнитratlösung als optisch inactiv erwies.

Aus den Versuchen XVII bis XIX ergibt sich, dass eine etwaige Inversion der *l*-Aepfelsäure in *d*-Aepfelsäure, oder der *l*-Aepfelsäure in ihr actives Isomeres mittels Kalihydrat nicht erreicht wird, sowie dass die Behandlung der Aepfelsäure mit Salzsäure, Ueberführung in's Bleisalz und Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff ebenfalls den optischen Charakter der angewandten *l*-Aepfelsäure nicht verändert, bezw. keine nennenswerthe Umwandlung in den optischen Antipoden herbeiführt.

In weiterer Verfolgung der besonderen Wirkung von Alkalien auf die optisch-activen Halogenbernsteinsäuren habe ich noch die soeben in Versuch XIX berührte Frage ausführlicher geprüft, nämlich ob die Basen, bezw. Basengemische, nicht einen directen Uebergang von optisch-inactiven (racemischen) Verbindungen zu ihren optischen Isomeren gestatten? Auf Grund des oben gegebenen Verhaltens solcher Basencombinationen gegenüber optisch-activen Halogensäuren war nicht ohne Weiteres die Möglichkeit von der Hand zu weisen, dass bei ihrer Einwirkung z. B. auf *i*-Brombernsteinsäure zuerst nur die eine Componente der Säure hydroxylirt wird, oder dass bei der Hydroxylirung der racemischen Säure überhaupt nur eine active Form sich bildet. So wenig wahrscheinlich solche Erwartungen erschienen, so mussten sie doch experimentell geprüft werden, umso mehr als ja die dargelegte Wirkung der Basen ebenfalls weder wahrscheinlich erschien, noch vorausbestimmt werden konnte.

XX. Wirkung von Kaliumhydroxyd + Thalliumhydroxydul auf *i*-Brombernsteinsäure. 20 g inactive Brombernsteinsäure wurden vorsichtig mit 2 1/2 Mol.-Gew. Kalihydrat und 1 1/2 Mol.-Gew. Thalliumhydroxydul versetzt, die gesammte Lösung betrug 500 ccm und wurde 36 Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Alsdann wurde die Reactionsmasse in einer flachen Schale eingeengt, mit überschüssiger Salzsäure zersetzt und in der üblichen Weise auf Aepfelsäure verarbeitet: es resultirte eine trotz Zusatz von ammoniakalischer Uranylнитratlösung optisch-inactive Aepfelsäure.

XXI. Wirkung von Ammoniak und Silberoxyd auf *i*-Brombernsteinsäure. 20 g *i*-Brombernsteinsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak in 200 ccm Wasser neutralisirt und mit 1 Mol.-Gew. Silbernitrat (= 17g) versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen der Flüssigkeit wurde dieselbe durch Salzsäure entsilbert, eingedampft und mit Aceton behandelt, — es wurde eine optisch-inactive Aepfelsäure erhalten.

Da die ebenbeschriebenen Versuche ein negatives Ergebnis lieferten, indem in beiden Fällen aus der inactiven Brombernsteinsäure nur inactive Aepfelsäure resultirte, so wurde schliesslich noch ein abgeänderter Versuch angestellt; bei demselben waren folgende Erwägungen maassgebend: sowohl im pflanzlichen, als auch im thierischen Organismus werden in Folge der vorherrschenden asymmetrischen Verhältnisse aus inactivem Material optisch-active Individuen synthetisirt; es erscheint daher höchstwahrscheinlich — wie van't Hoff¹⁾ es darlegt —, dass auch bei anderen unsymmetrischen Versuchsbedingungen, z. B. in activen Lösungsmitteln, eine directe Bildung activer Körper möglich sein wird. Die experimentelle Probe auf die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung konnte sehr leicht gemacht werden, indem man die Hydroxylierung der *i*-Chlorbernsteinsäure mittels Kalihydrats in einem optisch-activen indifferenten Lösungsmittel untersuchte, — als ein solches schien der *l*-Amylalkohol sehr geeignet.

XXII. Wirkung von Kalihydrat auf *i*-Chlorbernsteinsäure in *l*-Amylalkohol. 7 g Kalihydrat (= 3 Mol.-Gew.) wurden feingepulvert und mit 50 ccm *l*-Amylalkohol versetzt; andererseits wurden 5 g *i*-Chlorbernsteinsäure in 50 ccm *l*-Amylalkohol gelöst. Nunmehr wurde die letztere Lösung unter Kühlung und Schütteln portionenweise zu der ersten Flüssigkeit gefügt und die Reaktionsmasse mehrere Tage sich selbst überlassen; nach dem Abdestilliren des Amylalkohols im Vacuum, Zersetzen des Rückstandes mit Salzsäure und Extrahiren der gebildeten Aepfelsäure durch Aceton wurde polarisirt: sowohl die Aepfelsäure als auch der in Aceton unlösliche Bestandtheil erwiesen sich bei Gegenwart alkalischer Uranylnitratlösung als vollständig inactiv. —

Dieses Ergebniss zeigt, dass auch auf dem oben geschilderten und an sich so wahrscheinlichen Wege kein directer Uebergang von einem optisch-inactiven Körper zu einem optisch-activen möglich ist. —

Nunmehr wollen wir an die Betrachtung derjenigen Factoren herantreten, welche die eigenartige optische Wirkung der verschiedenen Basen bei der Hydroxylierung der Halogenbernsteinsäuren in sichtbarer Weise beeinflussen könnten. Zu allererst wollen wir nochmals hervorheben, 1) dass diese Wirkung nicht an einen bestimmten Sinn der Drehung gebunden ist, indem sie nicht etwa nur für die rechtsdrehenden oder nur für die linksdrehenden Halogenbernsteinsäuren, sondern gleichzeitig für beide optischen Antipoden Geltung hat; z. B. Silberoxyd giebt sowohl mit der *d*-, als auch mit der *l*-Halogen-säure eine *d*- resp. *l*-Aepfelsäure, während Kalihydrat sowohl mit der *l*-, als auch mit der *d*-Halogensäure Aepfelsäure mit dem umgekehrten

¹⁾ Lagerung der Atome im Raume, p. 30 (1894).

Vorzeichen liefert; 2) dass diese Wirkung nur bei an sich optisch activen Halogensäuren und während der Hydroxylierung derselben, nicht aber auf die entstandenen Aepfelsäuren nach der Hydroxylierung beobachtet wird, dass demnach 3) die optisch inactiven Formen gegen die angewandten Basen sich optisch indifferent verhalten, also die letzteren keine optische Spaltung unter Bevorzugung etwa nur eines Antipoden ermöglichen. Hieraus ist ersichtlich, dass der Versuch zur Ermittlung der Ursachen des eigenartigen Verhaltens der Basen sich wesentlich concentriren muss auf die Zustände vor und während des Hydroxylierungsvorganges.

Da die optisch diametral verlaufende Reaction der zwei Basengruppen auf Umgruppierungen am activen asymmetrischen Kohlenstoffatom beruht, so schien es mir angezeigt, — als nächstliegende Ursache dafür — räumliche Factoren in die Discussion zu ziehen, d. h. die Volumina der reagirenden Basen. Das Atomvolumen des in der Base enthaltenen Metalls oder das Molekularvolumen des Metalloxyds konnte ja in Folge seiner Dimensionen den Austausch des Halogens in verschiedener und individueller Weise dirigiren, indem etwa Basen mit kleinem Volumen leichter und in grösserer Anzahl dem zu ersetzenden Halogenatom sich nähern konnten, wodurch eine schnelle Substitution und eine Erhaltung des Gleichgewichtes und der bisherigen Gruppierung der vier Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfinden musste. Andererseits sollten dann Basen mit grossem Molekularvolumen die umgekehrte Wirkung ausüben, d. h. in Folge der ziemlich erschweren Substitution eine Verschiebung und einen Platzwechsel der vier Gruppen bedingen und daher zu dem optischen Antipoden führen. Zur Prüfung dieser Erwägungen wurden die Atomvolumina und Molekularvolumina der in Frage kommenden Metalle und Oxyde herangezogen¹⁾:

Atom-	}	H ₂	Cu	Cd	Hg	Pb	Ag ₂	Li ₂	Tl	Ba	Na ₂	K ₂	Rb ₂
volumen		2	7.1	13.0	14.8	18.2	20.4	23.8	34.4	36.5	47.4	90.8	112.6
Molekular-	}	CuO	Li ₂ O	CdO	H ₂ O	HgO	Na ₂ O	PbO	Ag ₂ O	K ₂ O	BaO	Hg ₂ O	
volumen		12.3	14.4	15.7	18.0	19.3	22.2	24.0	30.8	35.4	36.5	42.4	

Wenn wir die kleinere Gruppe I der Oxyde, die den Ersatz der Halogensäuren unter Erhaltung desselben Vorzeichens der Drehung erlauben, durchmustern, so bemerken wir ohne Weiteres, dass diese Basen — Ag₂O, H₂O, Tl₂O, HgO, Hg₂O — über die ganze Scala der Molekularvolumina vertheilt sind, statt zusammenhängend, entweder am Anfang oder am Ende der obigen Reihe zu stehen; das Gleiche gilt noch vielmehr für die Atomvolumina. Wir finden also, dass die eben dargelegten Erwägungen über die etwaige Rolle der

¹⁾ Ostwald's Lehrbuch I, 854; Landolt's Beziehungen zwischen physik. Eigensch. u. s. w. 359 ff.

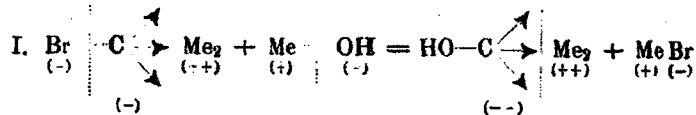
Molekularvolamina unter Zugrundelegung der obigen Zahlenwerthe keineswegs zutreffen; auf einen Umstand müssen wir jedoch hierbei hinweisen: sehen wir von dem ganz am Ende der Reihe stehenden Quecksilberoxydul ab, weil dieses schwerlich rein, sondern ein Gemisch von Metall, Oxydul und Oxyd gewesen sein wird, so bemerken wir, dass die genannten Oxyde der Gruppe I in der Mitte der obigen Reihe — wenn auch nicht unmittelbar, so doch nahe bei einander — stehen.

Da die Volumverhältnisse der reagirenden Basen kein zahlenmässig eindeutiges und charakteristisches Merkmal für die optische Verschiedenheit der Wirkungsweise der beiden Gruppe von Basen ergaben, so habe ich noch nach andern Merkmalen gesucht.

Wenn wir die in der obigen Tabelle (S. 1841) geordneten Basen auf ihre Atomigkeit und ihre Stellung im periodischen System der Elemente durchmustern, so finden wir unschwer, dass auch diese Factoren keine Charakterisirung der Basen für die beiden Gruppen erlauben: sowohl in der I. als auch in der III. Gruppe (S. 1841) finden wir ein- und zwei-atomige Basen, sowohl hier wie dort variirt die Werthigkeit der Elemente ganz regellos.

Wenn wir nun bei dem Mechanismus der Reaction etwas verweilen und in demselben nach solchen Unterscheidungsmerkmalen forschen, so können wir folgende zwei Fälle aufstellen: 1. die Einführung des Hydroxyls anstatt Chlor und Brom ist eine Ionenreaction und stellt einen directen Austausch dar, oder 2. sie ist die Folge von vorhergegangenen Additionsverbindungen, durch deren nachherigen Zerfall — indirect — ein Uebergang von der Halogenverbindung zum Hydroxykörper ermöglicht wird.

Da die halogensubstituirten Säuren, z. B. Brompropionsäure, Brombernsteinsäure u. a., mit grosser Leichtigkeit mit dem Silberion reagiren, so kann man auf eine erhebliche Dissociation dieser Säuren unter Bildung von Halogenionen schliessen¹⁾; fügt man nun zu solchen Säuren die entsprechende Menge Base, also HO-Ionen, so tritt ein directer Austausch ein, indem aus den Metallionen und den vorhandenen oder durch die starke Ionisirungstendenz der Alkalien nach vermehrten Halogenionen, unter Verschwinden des HO-Ions, ein (praktisch) gar nicht dissociirter Stoff sich bildet, nämlich das neue Ion der Hydroxyverbindung:



¹⁾ Vergl. auch Ostwald, Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chem. 143, 58 ff. (1894).

Bei einigen Basen wird das Schema insofern abgeändert, als aus den vorhandenen Ionen, neben dem Verschwinden des HO-Ions, noch eine Entfernung der Metallionen und der Halogenionen durch Bildung sehr wenig löslicher Chloride und Bromide Platz greift. In Folge dieser beiden Umstände muss nun, gemäss den bekannten Gleichgewichtsgleichungen, beim Zusammenbringen einer Halogensäure mit der erforderlichen Menge Alkali eine erhebliche Wirkung eintreten, indem (neben der Wasserbildung beim Zusammentreten des H-Ions der Säure und des HO-Ions der Base) eine Addition des HO-Ions an den organischen Säurerest, d. h. eine Hydroxylierung der Halogensäure, sowie eventuell ein Zusammentreten des Halogen- und Metallions stattfinden.

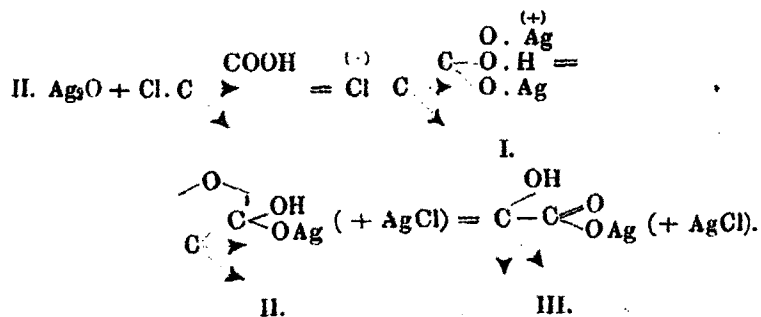
In keinem Widerspruch zu dem Dargelegten befinden sich die experimentellen Ergebnisse der Hydroxylierung mit den starken Basen [LiOH, NaOH, KOH, RbOH, Ba(OH)₂] in alkoholischen Lösungen: thatsächlich verläuft die Einführung der HO-Gruppe an Stelle des Chlors — unter Zuhilfenahme von KOH, RbOH und anderen starken, in Methylalkohol löslichen Basen — viel glatter in methylalkoholischer, als in wässriger Lösung.

Es ist nun der Schluss naheliegend, dass alle Hydroxylierungsreactionen, insofern sie das Ergebniss des directen Austausches der fraglichen Ionen sind, glatte Phänomene darstellen, bei welchen keinerlei Verschiebungen oder stereochemische Umgruppierungen am asymmetrischen Kohlenstoffatom vorkommen werden. Daneben sind jedoch auch weniger einfache Reactionen möglich, welche erst nach vorheriger Bildung von Additionsverbindungen die Entstehung der Hydroxykörper vermitteln. Es ist ja bekannt, dass namentlich die Oxyde und Salze des Silbers und Quecksilbers ¹⁾ »abnorme« Reactionen eingehen, die sie in einen directen Gegensatz zu den Oxyden und Salzen der Alkalimetalle u. a. stellen. Ferner ist bekannt, dass die Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Kupfers, Bleis, Cadmiums u. a. in bemerkenswerthem Grade und mannigfaltiger Art die Tendenz zur Bildung von complicirten (complexen) Verbindungen äussern ²⁾. Es ist zur Genüge durch die Erfahrung begründet, dass durch die Bildung derartiger complicirter Additionsverbindungen und den nachherigen Zerfall oder die Spaltung derselben mehr oder weniger tiefgehende Verschiebungen der Atome und Atomgruppen an dem reactionsbetheiligten C-Atom eintreten, demnach ist es an sich wahrscheinlich, dass auch in unserem speciellen Fall Configurationsänderungen am asymmetri-

¹⁾ Vergl. u. A. die neuesten Arbeiten von: Dimroth, diese Berichte 32, 758; Hofmann, das. 32, 870; Tafel und Enoch, das. 23, 104.

²⁾ Vergl. z. B. Kahlenberg, Zeitschr. phys. Ch. 17, 577; Calame, ib. 27, 401; Bredig, ib. 13, 191.

schen Kohlenstoff Platz greifen werden. Es scheint mir jedoch, dass wir die Bedeutung dieser complicirten Verbindungen gerade in unserem Fall nicht für alle genannten Basen gelten lassen dürfen. Schon oben haben wir hervorgehoben, dass die Umwandlung in's Bleimalat den optischen Charakter der Aepfelsäure nicht verändert; weitere Versuche belehrten uns, dass die Bildung des complicirten Kupfermalats und seine nachherige Zersetzung ebenfalls die ursprüngliche *l*-Aepfelsäure optisch unbeeinflusst liessen; ferner ergaben Regenerierungsversuche mit dem complexen Antimonylsalz der *d*-Weinsäure (Brechweinstein), dass diese ebenfalls ohne Inversion die sämtlichen Verwandlungen durchmacht. Demnach muss gefolgert werden, dass gerade die zur Bildung stabiler complexer Verbindungen hinneigenden Oxy-säuren hierbei keine stereochemische Veränderung am asymmetrischen Kohlenstoffatom erleiden. Anders scheinen mir die Verhältnisse beim Silber- und Quecksilber-Oxyd während ihrer Einwirkung auf die Halogensäuren zu liegen, indem hierbei nicht stabile, sondern lockere, intermediäre Additionsproducte sich bilden, was dem besonderen Charakter dieser Basen sehr wohl angepasst erscheint¹⁾. Statt der oben skizzirten Ionenreaction für die elektrolytisch stark dissociirten Basen, hätten wir es nunmehr mit intramolekularen Umgruppierungsreactionen und mit nahezu unlöslichen Oxyden zu thun, und könnten folgendes Schema aufstellen:



Hierbei stellt I das durch Addition des Silberoxyds (resp. in analoger Weise des Quecksilberoxyds) an die COOH-Gruppe entstandene Silbersalz dar, II repräsentirt das Reactionsproduct zwischen dem benachbarten Chlor und Silber (bezw. zwischen dem Chlorion und Silberion), während III das durch Umgruppierung aus dem (wegen der vielen Sauerstoffatome an einem Kohlenstoffatom) unbeständigen Zwischenproduct entstehende beständige Endproduct, die Oxysäure, darstellt. Da die α -Halogenpropionsäure²⁾ optisch in gleicher Weise reagirt, wie die

¹⁾ Vergl. auch van 't Hoff: Ansichten über organische Chemie 1, 77, 224; Lapworth, Journ. Chem. Soc. 73, 445.

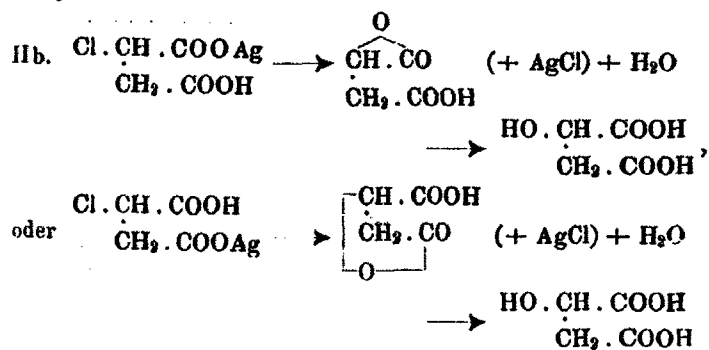
²⁾ Purdie und Williamson, Journ. Chem. Soc. 69, 873.

Halogenbernsteinsäuren, so wurde der obigen Betrachtung das dem Halogen benachbarte Carboxyl zu Grunde gelegt; es ist selbstverständlich, dass an den schematisirten Umwandlungen nichts Wesent-

liches geändert wird, wenn statt $\text{Cl} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{OAg} \\ \text{OH} \\ \text{OAg} \end{matrix}$ das Scelett II a



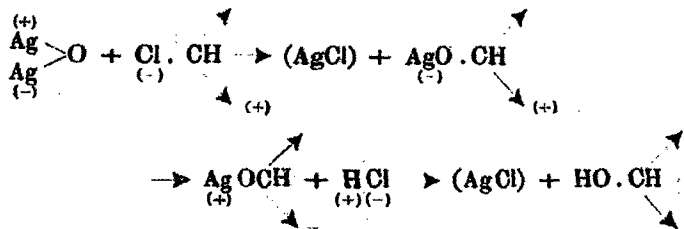
Nach dem obigen Schema sind für die Hydroxylierung der Chlorbernsteinsäure mindestens 3 Mol.-Gew. Silberhydroxyd nöthig: 2 Mol.-Gew. zum Binden der Carboxyle und 1 Mol.-Gew. für den Austausch des Halogens; thatsächlich verlaufen die Hydroxylierungsreactionen unvollständig, wenn man weniger als 3 Mol.-Gew. MeOH in Anwendung bringt (z. B. Versuch VII), und andererseits ist es gerade das nach dem Neutralisiren der Halogenbernsteinsäure durch Kaliumcarbonat zugefügte dritte Mol.-Gew. Silberhydroxyd, welches den optischen Charakter der entstehenden Aepfelsäure, daher den Vorgang der Hydroxylierung, bedingt¹⁾. Diese Thatsachen sind es auch, welche eine Versinnbildlichung des Halogensatzes durch das auf den ersten Blick plausible Schema:



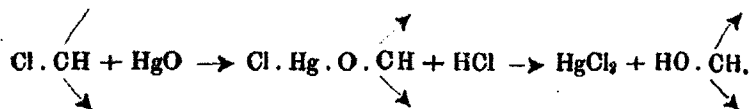
unzulässig erscheinen lassen, da nach dem letzteren bereits ein Mol.-Gew. MeOH zur vollständigen Hydroxylierung ausreichend sein müsste. Das vorhin entwickelte Schema II fusst auf der Mitwirkung der freien Carboxylgruppe; in Folge dessen dürfte die geschilderte Reaction ausbleiben oder — falls sie erzwungen wird — mit Verlust der Activität eintreten, wenn die Carboxylgruppe durch einen organi-

¹⁾ Diese Berichte 29, 133 ff.

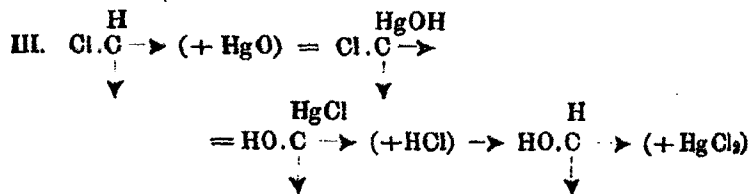
sehen Rest gebunden oder überhaupt nicht vorhanden ist: thatsächlich schlugen alle seiner Zeit angestellten Versuche zur Hydroxylierung des activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäureesters fehl¹⁾, und ebenso vergeblich erwieasen sich meine Versuche zum Rückwärtsübergang vom activen Mentylechlorid, $C_{10}H_{19}Cl$, zum Menthol, $C_{10}H_{19}.OH$, sowie vom *l*-Amyljodid, $CH_3(C_7H_5).CH.CH_2J$ zum *l*-Amylalkohol, $CH_3(C_7H_5).CH.CH_2.OH$. Es könnte das daran liegen, dass in den angeführten Beispielen die durch die Ionisationstendenz der freien Carboxylgruppe bedingte Ionisation des Halogens ausbleibt, weil die $COOH$ -Gruppe an Alkyl gebunden oder nicht vorhanden war. Es lässt sich das Schema II auch dahin abändern, dass man schreibt:



Dass das Silberoxyd mit der Hydroxygruppe reagiren und Ionenreactionen aufweisen kann, bekunden die merkwürdigen Versuche von Purdie und seinen Schülern, wonach Silberoxyd und die Oxysäuren oder deren Ester (Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure) mit Jodalkylen unter Ersatz des Wasserstoffes der HO -Gruppe durch Alkyl in Wechselwirkung treten. Dem Silberoxyd analog lässt sich auch die Wirkung des Quecksilberoxyds symbolisiren:

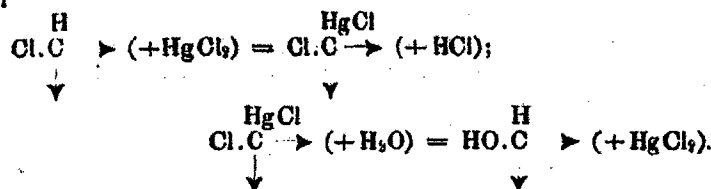


Beachtet man den Umstand, dass in dem abgehandelten Typus am asymmetrischen Kohlenstoffatom noch ein freies, reactionsfähiges, weil neben Halogen und Carboxyl belegenes Wasserstoffatom sich befindet, und dass z. B. das Quecksilberoxyd oft wasserstoffsubstituierend wirkt, so lässt sich auch ein weiteres Schema construiren:



¹⁾ s. o.

oder



Das Schema III scheint mir auch deshalb beachtenswerth zu sein, weil noch neuerdings Hofmann¹⁾ bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Monochloressigsäure die Verbindung $\text{Cl} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{---} \\ \text{C.CO OK} \\ \text{ClHg} \end{array}$ isoliren konnte, wobei aus letzterer durch Salzsäure oder Kalilauge die Glykolsäure erhalten wurde.

Wenn wir nun die sämtlichen, auf ihre optische Wirkung studirten Basen auf ihre Zugehörigkeit zu den oben aufgestellten zwei Reactionstypen I und II—III durchmustern, um etwa daraufhin äussere Merkmale für die beiden optisch entgegengesetzt reagirenden Basengruppen zu ermitteln, so müssen wir leider bekennen, dass auf dieser Grundlage ebenfalls keine einheitliche Scheidung und Charakterisirung der 17 basischen Oxyde möglich ist; zum Schema I (Ionenaustausch) müssen die Basen LiOH, NaOH, KOH, RbOH, NH₄.OH, Ba(OH)₂ gezählt werden, welche die stärksten (elektrolytisch weitgehend dissociirten) Basen repräsentiren und sämtlich zur Basengruppe III gehören; andererseits müssen wir aber zu demselben Reactionsschema I auch die starke Base TlOH zuzählen, — trotzdem wirkt diese aber gerade optisch entgegengesetzt (Basengruppe I). Es lässt sich ferner nicht verhehlen, dass die nach ihrer stereochemischen Wirkungsweise zu den stärksten Basen gehörigen Oxyde und Hydroxyde des Kupfers, Cadmiums, Bleis und Zinns (Basengruppe III) chemisch eher dem Reactionsschema II—III, als dem Schema I einzuordnen wären: dieses Schema II—III hatten wir aber für die Basen Silber- und Quecksilber-Oxyd (und auch Wasser) aufgestellt, welche die Basengruppe I repräsentiren.

Nach allem Ausgeführten muss eingestanden werden, dass unsere Versuche zur Ermittlung charakteristischer Unterscheidungsmerkmale für die zwei optisch diametral reagirenden Basengruppen I und III fehlgeschlagen sind: während die stereochemische Wirkungsweise jene Basen in zwei scharf geschiedene Gruppen spaltet, lassen die in den vorangeschickten Betrachtungen aufgeworfenen Momente keine der stereochemischen Gruppierung entsprechende Trennung zu. Diese eigenartigen Verhältnisse muss ich daher vorderhand ohne jegliche

¹⁾ Diese Berichte 32, 380.

Erklärung oder Lösung belassen und kann mich nur darauf beschränken, die Beziehung der von mir aufgefundenen Phänomene zu den gegenwärtigen theoretischen Grundlagen nochmals zu skizziren. Nach unseren, erfahrungsmässig gegebenen Kenntnissen über die optischen Isomeren stellt der racemische (inactive) Zustand den beständigsten, d. h. den schliesslichen Gleichgewichtszustand dar, dem die optischen Isomeren zustreben; theoretisch lässt sich diese Bildung des inactiven Gebildes erklären durch die Entstehung gleicher Mengen beider optischer Antipoden, da ja für beide Individuen die gleiche mechanische Symmetrie und das gleiche Streben nach Umwandlung gegeben sind¹⁾.

Bei Umwandlungen solcher optischen Isomeren, z. B. Substitutionen am asymmetrischen Kohlenstoffatom, durch Ueberführung der HO-Gruppe in die C_2H_5O - oder CH_3CO -O-Gruppe und ähnliche, wobei die Asymmetrie erhalten bleibt, sind daher nur folgende Fälle möglich und bisher beobachtet:

1. Der Uebergang ist ein directer, wobei die Activität und die ursprüngliche Configuration erhalten bleiben; 2. neben 1 tritt noch die theilweise Bildung des Isomeren der entgegengesetzten Configuration auf: während in dem ersten Fall ein optisch einheitlicher Körper entstand, liegt hier ein Gemisch vor, der Sinn der Drehung ist derselbe wie in 1, die Grösse der Drehung ist jedoch geringer, es ist also theilweise Racemisirung (Inactivirung) durch Temperatureinfluss und Katalysatoren eingetreten, oder 3. die unter 2 beginnende Bildung des optischen Antipoden hat ihren endlichen Gleichgewichtszustand erreicht, von beiden Configurationen liegen die gleichen Mengen vor, und wir haben vor uns ein optisch inactives racemisches Individuum oder Gemenge — vollständige Racemisirung oder Inactivirung.

Demnach musste bei den zahlreichen, von mir durchgeführten Substitutionsreactionen erwartet werden, dass die (an sich optisch inactiven und nicht asymmetrischen) basischen Agentien nur im Rahmen dieser drei möglichen Fälle den Ersatz des Halogens durch Hydroxyl vollführen würden; thatsächlich liegen zahlreiche Bestätigungen hierfür vor, daneben konnte jedoch noch ein vierter, nicht vorhergesehener Fall constatirt werden, nämlich 4. bei der Substitution am activen asymmetrischen Kohlenstoffatom trat die vollständige Umkehr der ursprünglichen Configuration ein, indem statt der Fälle 1 bis 3, als optisches Individuum der optische Antipode (in Mengen bis zu 100 pCt.) sich bildete, damit gleichsam bekundend, dass der

¹⁾ Le Bel, Bull. soc. chim. 22, 246, van 't Hoff, Lagerung der Atome 32 (1898).

Fall 3 nicht immer den Endzustand repräsentirt, sondern dass die vorhandene Tendenz zur gleichzeitigen Bildung des optisch entgegengesetzten Isomeren über die Grenze ≤ 50 pCt. (theilweise oder gänzlich racemisirt) hinausgehen und den Werth = 100 pCt. (vollständige Configurationsumkehr) erreichen kann.

Riga, Polytechnicum, 13. Juni 1899.

279. P. Walden: Ueber die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

In meinen früheren Mittheilungen habe ich folgende Thatsachen constatirt:

I. Die gewöhnliche *l*-Aepfelsäure und ihre Ester reagiren mit Phosphorpentachlorid und Phosphorpentabromid unter Bildung von rechtsdrehenden (daher als *d*-bezeichneten) Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren, bezw. -Estern¹⁾.

II. Dieselbe *l*-Aepfelsäure wird aus dem gewöhnlichen *l*-Asparagin und der *l*-Asparaginsäure durch Desamidirung mittels salpetriger Säure gewonnen²⁾.

III. Dieses *l*-Asparagin, bezw. die *l*-Asparaginsäure liefern ihrerseits bei der Einwirkung von Stickoxyd und Chlor, sowie von Stickoxyd und Brom, eine linksdrehende (daher *l*-) Chlorbernsteinsäure, bezw. *l*-Brombernsteinsäure³⁾.

IV. Bei der Rückverwandlung der optisch activen Halogenbernsteinsäuren mittels alkalischer Medien gelangt man zur optisch activen Aepfelsäure, wobei a) durch Wasser, Silberoxyd, Quecksilber-Oxyd (und -Oxydul), Thalliumoxydulhydrat und Palladinmoxydulhydrat aus der *l*-Chlor-, bezw. *l*-Brom-Bernsteinsäure die *l*-Aepfelsäure, und aus der *d*-Chlorbernsteinsäure die *d*-Aepfelsäure gebildet wird⁴⁾, dagegen b) durch Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Baryum-Oxydhydrat, sowie durch Kupferoxyd, Cadmiumoxydhydrat, Bleioxydhydrat, Zinnoxidulhydrat aus der rechtsdrehenden *d*-Chlorbernsteinsäure die *l*-Aepfelsäure und aus der linksdrehenden *l*-Chlor- und *l*-Brom-Bernsteinsäure die *d*-Aepfelsäure erhalten wird⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte 26, 213; ib. 28, 1289.

²⁾ Diese Berichte 28, 2771; cf. auch Marshall, Journ. Chem. Soc. 69, 1023.

³⁾ Diese Berichte 28, 2769; 29, 133; cf. auch Tilden und Marshall, Journ. Chem. Soc. 69, 1023.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 136; 30, 3147, sowie die IV. Mittheilung in diesem Heft der Berichte (S. 1833).

⁵⁾ Diese Berichte 30, 2795, 3146, sowie die voranstehende Mittheilung.

V. In Folge dessen ist ein optischer Kreisprocess ermöglicht, d. h. ein directer Uebergang von einem optischen Isomeren zu seinem Antipoden¹⁾. Diese eigenthümlichen Verwandlungen zeigen ferner, dass man, von einem und demselben optisch activen Individuum ausgehend, direct die beiden optischen Antipoden seines Hydroxy- oder Halogen-Derivates herstellen kann, indem a) nach Reactionen I—III aus der *l*-Asparaginsäure sowohl die *l*-, als auch *d*-Chlor- (bezw. Brom-) Bernsteinsäure gewonnen wird; — b) die Reactionen IV repräsentiren dagegen die Umkehrung von a), d. h. sie vermitteln den directen Uebergang von jeder der 4 activen Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren zu den beiden activen Aepfelsäuren.

Schliesslich legen uns die skizairten Uebergänge noch die Nothwendigkeit nahe, die Frage nach der Bezeichnung der verschiedenen Abkömmlinge als *d*- (dextogy) oder *l*- (laevogy), — entsprechend sowohl ihrer Drehungsrichtung, als auch ihren Rückverwandlungsproducten — zu discutiren. Wenn z. B. die *l*-Aepfelsäure durch Phosphorpentachlorid in rechtsdrehende Chlorbersteinsäure übergeführt, diese aber durch Kalihydrat in die *l*-Aepfelsäure, durch Silberoxyd in die *d*-Aepfelsäure zurückverwandelt wird, welche Bezeichnung sollen wir dann jenem Zwischenproduct — der rechtsdrehenden Chlorbersteinsäure — geben u. s. w.? Es ist einleuchtend, dass unter Zugrundelegung der Drehungsrichtung die Säure nur als *d*-Chlorbersteinsäure, dagegen unter Berücksichtigung ihrer Entstehung und Rückverwandlung durch Kaliumhydrat als *l*-Chlorbersteinsäure, bezw. (durch Silberoxyd) als *d*-Chlorbersteinsäure bezeichnet werden muss. Es ist dann noch die andere, damit verknüpfte Frage zu discutiren: durch welche von den geschilderten Reactionen oder Reagentien wird die constatirte optische Inversion — Umkehr der ursprünglichen Configuration — veranlasst, d. h. welche Reagentien sind dann als optisch normal, welche dagegen als optisch anormal zu bezeichnen? Die nachfolgenden Darlegungen bezwecken, diese in meinen bisherigen Arbeiten absichtlich offen gelassene Lücke auszufüllen; sie sind inzwischen möglich geworden, da das Thatsachenmaterial gewachsen ist, sie sind aber dadurch auch nothwendig geworden, weil in Folge der neuen Thatsachen sowohl Verwechselungen in der Bezeichnung und Systematisirung der gewonnenen Verbindungen vorkommen können, als auch nicht ganz zutreffende Auffassungen über die eigentlichen Inversionsreactionen vorkommen.

Sämmtliche stereochemischen Uebergänge in den von mir studirten Reactionen nehmen ihren Anfang von der gewöhnlichen natürlichen Aepfelsäure und kehren zu derselben wieder zurück; es erscheint daher natürlich, vorerst die optische Bezeichnung dieser Säure zu klären

¹⁾ Diese Berichte 80, 3151; cf. auch Armstrong, Journ. Chem. Soc. 60, 1899. Frankland, ib. 71, 706; 73, 181.

und festzulegen. Nachdem schon Pasteur auf Grund der Drehungsrichtung der natürlichen Vogelbeerenäpfelsäure in wässrigen Lösungen dieselbe als linksdrehend bezeichnet hatte, war diese Bezeichnung lange Zeit hindurch die herrschende, bis durch die umfassenden Studien Schneider's die Frage wieder zur Discussion gestellt wurde; als Resultat ergab sich der Vorschlag Landolt's, die Säure als rechtsdrehend, als *d*-Aepfelsäure aufzufassen (1880). Die weitere optische Untersuchung der Aepfelsäure in organischen Lösungsmitteln führte indessen zu der Pasteur'schen Bezeichnungsweise zurück, — auf Grund der Linksdrehung der Aceton- und Alkohol-Lösungen habe ich (1893) die Säure wiederum als *l*-Aepfelsäure aufgeführt, und in Landolt's klassischem Werk (1898) findet sich die gleiche Bezeichnungsweise zu Grunde gelegt. Zwecks Vermeidung von Missverständnissen wollen wir vor der Hand an dieser Bezeichnung festhalten, wobei hier schon bemerkt werden soll, dass diese *l*-Aepfelsäure in freiem Zustande Rechtsdrehung besitzt, was in einer weiteren Mittheilung ausführlich belegt werden wird. Für die Bezeichnung der Derivate dieser *l*-Aepfelsäure wollen wir zwei naheliegende Principien maassgebend sein lassen:

A. Sämmtliche aus der *l*-Aepfelsäure direct erhaltenen Derivate sollen als Links-Verbindungen bezeichnet werden (*l*-).

B. Reactionen und Reagentien, welche aus den unter A bezeichneten Abkömmlingen die *l*-Aepfelsäure regeneriren, sollen als normale aufgefasst werden, während im umgekehrten Fall wir es mit anormal wirkenden Reagentien zu thun haben, welche zu der *d*-Aepfelsäure führen.

A. Das erste Princip setzt keineswegs voraus, dass die Derivate der *l*-Aepfelsäure sämmtlich linksdrehend sind: ich erinnere nur an die ganz analogen Verhältnisse beim *l*-Amylalkohol, dessen Ester durchweg rechtsdrehend sind ¹⁾, an die *d*-Milchsäure und ihre linksdrehenden Ester ²⁾, an die *d*-Glycerinsäure und deren linksdrehende Ester ³⁾, an die *d*-Weinsäure, deren Ester rechtsdrehend sind, während die *d*-Diacetylweinsäure und ihr Dimethylester, sowie die Dibenzoylweinsäure und ihre Ester Linksdrehung zeigen (Pictet und Freundler). Ferner sei verwiesen auf die *d*-Glucose und deren linksdrehendes Oxim, Phenylhydrazon, Anilid u. A., sowie auf die linksdrehende *d*-Fructose und *d*-Mannoctose (Fischer).

Im Einklang mit diesen Thatsachen zeigen nun die directen Derivate der *l*-Aepfelsäure neben der vorwaltenden Linksdrehung, in einzelnen Fällen auch Rechtsdrehung, und zwar:

¹⁾ Vergl. z. B. meine Arbeiten: Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 642; 17, 705; 20, 378, 573.

²⁾ z. B. Walker, Journ. Chem. Soc. 67, 916.

³⁾ z. B. Frankland u. Mac Gregor, Journ. Chem. Soc. 63, 511, 1410.

1. l - $\begin{array}{l} \text{CH(OH) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$, R bedeutet Methyl bis Capryl, sämtliche Ester sind linksdrehend ¹⁾.

2. l - $\begin{array}{l} \text{CH(OH) \cdot CO \cdot NR}'_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO \cdot NR}'_2 \end{array}$, R' bedeutet Wasserstoff bis Naphtyl; sämtliche Amide sind linksdrehend ²⁾.

3. l - $\begin{array}{l} \text{CH(O \cdot CO R) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$, R bedeutet Methyl bis Isovaleryl; sämtliche acidoxylierten Ester sind linksdrehend ³⁾.

4. l - $\begin{array}{l} \text{CH(OR) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$, R bedeutet: CH₃, C₂H₅, iso-C₃H₇ und iso-C₄H₉; sämtliche Ester der Methoxy-, Aethoxy-, Isopropoxy- und Isobutoxy-Bernsteinsäure sind, wie das Ausgangsmaterial (*l*-Aepfelsäureester), linksdrehend ⁴⁾.

5. l - $\begin{array}{l} \text{CH(O \cdot O \cdot NO}_2) \cdot \text{COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$: Die Ester der Nitroäpfelsäure sind linksdrehend ⁵⁾.

6. l - $\begin{array}{l} \text{CH(Cl) \cdot COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$: Die aus den *l*-Aepfelsäureestern durch Phosphorpentachlorid erhaltenen *l*-Chlorbernsteinsäureester besitzen durchweg die Rechtsdrehung, ebenso die freie Säure, ihr Anhydrid und Chlorid ⁶⁾.

7. l - $\begin{array}{l} \text{CH(Br)COOR} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOR} \end{array}$: die durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die *l*-Aepfelsäureester gewonnene *l*-Brombernsteinsäureester sind sämtlich rechtsdrehend.

Die Verbindungen 6 und 7 sind früher auf Grund ihrer Rechtsdrehung als *d*-Verbindungen aufgeführt worden, welche Bezeichnungswiese nach dem Dargelegten zurechtzustellen ist.

Wie aus diesen 7 Gruppen zu ersehen ist, stellen die *l*-Halogenbernsteinsäuren 6 und 7 die einzigen Beispiele von rechtsdrehenden Derivaten der *l*-Aepfelsäure dar. Dass diese Thatsachen jedoch nicht vereinzelt stehen, sei durch die nachstehenden Hinweise belegt:

¹⁾ Anschütz und Reitter, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 498; Walden, ebenda 17, 248; Frankland und Wharton, Journ. Chem. Soc. 75, 387; Purdie und Williamson, ebenda 69, 818.

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 248. Guye, Chem. Centralbl. 1899, I, 467.

³⁾ Walden, Zeitschr. physik. Chem. 17, 248.

⁴⁾ Purdie und Lander, Journ. Chem. Soc. 73, 301, 375; 75, 153.

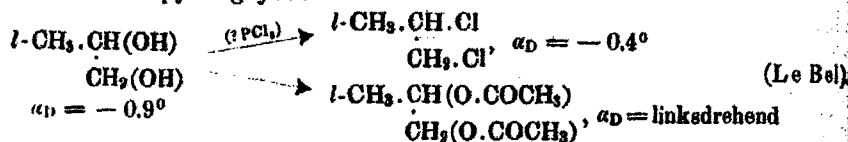
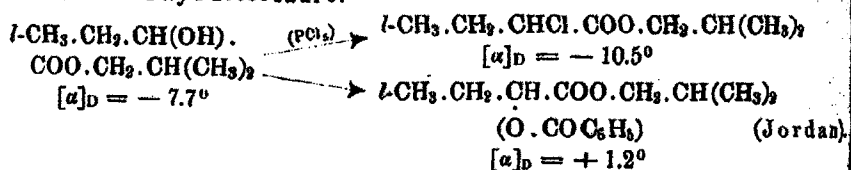
⁵⁾ Walden, nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen.

⁶⁾ Walden, diese Berichte 26, 213; 28, 1289. Zeitschr. physik. Chem. 17, 253.

1. <i>l</i> -Mandelsäure: $l\text{-C}_6\text{H}_5\text{.CH(OH).COOCH}_3$ [α] _D = -110.2°	→	$l\text{-C}_6\text{H}_5\text{.CH(O.COCH}_3\text{).COOCH}_3$, [α] _D = -146.4° ¹⁾ (Walden).
2. <i>d</i> -Weinsäure: $\text{CH(OH).COOC}_2\text{H}_5$ $d\text{-CH(OH).COOC}_2\text{H}_5$ [α] _D = +7.66°	→	$l\text{-C}_6\text{H}_5\text{CHCl.COOC}_2\text{H}_5$, [α] _D = +25.67° $\text{CH(Cl).COOC}_2\text{H}_5$ $d\text{-CH(OH).COOC}_2\text{H}_5$, [α] _D = -10.77° ¹⁾ $d\text{-CH(O.COCH}_3\text{).COOC}_2\text{H}_5$, [α] _D = +3.07° $d\text{-CHCl.COOC}_2\text{H}_5$ (Walden).
3. <i>d</i> -Milchsäure: $d\text{-CH}_3\text{.CH(OH).COOCH}_3$ [α] _D = -11.1°	→	$d\text{-CH}_3\text{.CH(Cl).COOCH}_3$, [α] _D = +27° (Walden, Walker, Le Bel).
4. α -Oxybuttersäure: $l\text{-CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH(OH).COOC}_2\text{H}_5$ (iso) [α] _D = -7.7°	→	$d\text{-CH}_3\text{.CH(O.COCH}_3\text{).COOCH}_3$, [α] _D = ca. -51° ([α] _D bezieht sich auf l = 100 mm) $l\text{-CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH(Br).COOC}_2\text{H}_5$, [α] _D = +6.7° (Guye und Jordan).
5. <i>l</i> -Methylpropylcarbinol: $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).OH}$ [α] _D = -5.7°	→	$l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).Cl}$, [α] _D = +17.0° (Le Bel).
6. <i>d</i> -Methylamylcarbinol: $d\text{-CH}_3\text{.CH(C}_8\text{H}_{17}\text{).OH}$ [α] _D = +0.52°	→	$l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_8\text{H}_{17}\text{).(O.COCH}_3\text{)}$, [α] _D = -3.6° $d\text{-CH}_3\text{.CH(C}_8\text{H}_{17}\text{).Cl}$, [α] _D = -1.55° (Le Bel).
7. <i>l</i> -Methyläthylcarbinol: $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).OH}$ [α] _D = -0.29°	→	$d\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).(O.COCH}_3\text{)}$, [α] _D = +0.35° $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).Cl}$, [α] _D = schwach rechts $l\text{-CH}_3\text{.CH(C}_2\text{H}_5\text{).(O.COOC}_2\text{H}_5\text{)}$, [α] _D = -0.5° (Le Bel).

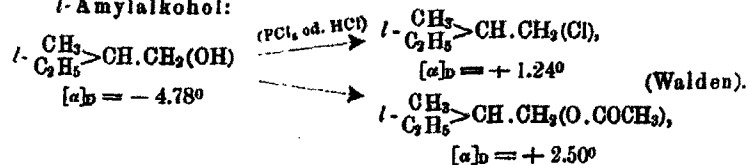
¹⁾ In meinen früheren Arbeiten haben die Typen 1 und 2 auf Grund ihrer Drehungsrichtung das umgekehrte Vorzeichen erhalten, was nunmehr corrigiert werden muss.

Diese zahlreichen Fälle thun dar, dass der Zeichenwechsel beim Uebergang von den linksdrehenden *l*-Aepfelsäureestern zum linksdrehenden Acidoxyäpfelsäureester und zu den rechtsdrehenden *l*-Halogenbernsteinsäureestern eine sehr häufige Erscheinung auch bei andern activen Oxyverbindungen repräsentirt; sämtliche, oben angeführte Typen haben mit der *l*-Aepfelsäure das gemein, dass der Ersatz der HO-Gruppe direct am activen asymmetrischen C-Atom stattfindet¹⁾. Der in allen Beispielen auftretende Wechsel der Drehungsrichtung von der Hydroxy- und Acidoxy-Verbindung zu den Halogenderivaten kann jedoch nicht als ein allgemein gültiges Gesetz angesprochen werden, wie die folgenden Beispiele zeigen:

8. *l*-Propylenglycol:9. *l*- α -Oxybuttersäure:

Trotz des Ersatzes der Hydroxylgruppe durch Chlor (mittels PCl_5) wird die Linksdrehung erhalten, während umgekehrt die Einführung des Benzoylrestes einen Zeichenwechsel hervorbringt. Diese Fälle sind noch in anderer Beziehung maassgebend: obgleich die Chlorirung unter Anwendung von Phosphorpentachlorid geschah, ist keine Inversion der Drehungsrichtung eingetreten (Beispiel 8

¹⁾ Es sei noch besonders betont, dass in allen Fällen die Brom- und Jod-Derivate optisch ein den Chlorverbindungen analoges Verhalten zeigen, d. h. ebenfalls einen Zeichenwechsel zeigen. Die Beispiele 1—7 unterscheiden sich von dem Typus des *l*-Amylalkohols, weil in diesem die Substitutionen nicht direct am activen asymmetrischen C-Atom eingreifen: in Folge dessen bewirken sie ein ganz anderes optisches Bild, z. B.

l-Amylalkohol:

und 9), im Gegensatz hierzu tritt auch in einzelnen Fällen Inversion ein bei Anwendung von HCl als Chlorierungsmittel (Beispiel 5 und 6), schliesslich beweist der Fall 5, dass PCl₅ und HCl optisch gleich wirken können.

B. Wenn wir die Nutzenanwendung des zweiten Principes machen sollen, so haben wir die Eingangs citirten Reactionen IV zu trennen, erstens: in normal verlaufende, welche aus der rechtsdrehenden *l*-Chlor- und *l*-Brom-Bernsteinsäure die ursprüngliche (linksdrehende) *l*-Aepfelsäure regeneriren lassen; zu diesen Reagentien gehören die unter IVb aufgeführten basischen Oxyde und Hydroxyde des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums, Ammoniums, Baryums, Kupfers, Cadmiums, Bleis und Zinns, und zweitens: in anormal verlaufende, da diese Reactionen aus den nämlichen rechtsdrehenden *l*-Halogenbernsteinsäuren den optischen Antipoden — die *d*-Aepfelsäure — liefern; zu dieser Gruppe gehören die Eingangs unter IVa genannten Hydroxylierungsmittel: Wasser, Silberoxyd, Quecksilber-Oxyd (und -Oxydul), Thallium- und Palladiumoxydulhydrat.

Diese — auf Grundlage der obigen Principien — vollzogene Scheidung der Hydroxylierungsmittel in optisch normal und anormal reagirende wird auch durch längstbekannte chemische Thatsachen gestützt. Es sei nur an die verschiedene Wirkungsart der Cyanide, Nitrite, Cyanate, Sulfite des Kaliums einerseits, des Silbers andererseits erinnert; ferner sei unter Anderem auf die in stereochemischer Hinsicht verschiedene Wirkungsweise des Silberoxyds im Gegensatz zu Kalium- und Baryum-Hydroxyd hingewiesen¹⁾. Schliesslich sei auch der in meiner vorangehenden Mittheilung gemachten Schematisirung des Hydroxylierungsmechanismus gedacht, nach welchem die Wirkung derjenigen Basen — deren typischer Repräsentant das Kalihydrat ist —, als Ionenreaction, also einfach verlaufend, während die der anderen Basengruppe — mit dem Silberoxyd an der Spitze — als Resultat von Additions- und Umgruppierungs-Processen erscheint.

Nach dem Dargelegten ist, ausgehend von der *l*-Aepfelsäure, der directe Uebergang in die rechtsdrehende *l*-Halogenbernsteinsäure (mittels PCl₅ und PBr₅) und von dieser rückwärts — unter Anwendung der Basengruppe IVb — zur *l*-Aepfelsäure ein optisch normaler Process, der unter Erhaltung der stereochemischen Configuration verläuft: eine Umkehr der letzteren, d. h. die Bildung des optischen Antipoden, tritt nur bei Anwendung der (optisch) anormal reagirenden Basen IVa ein.

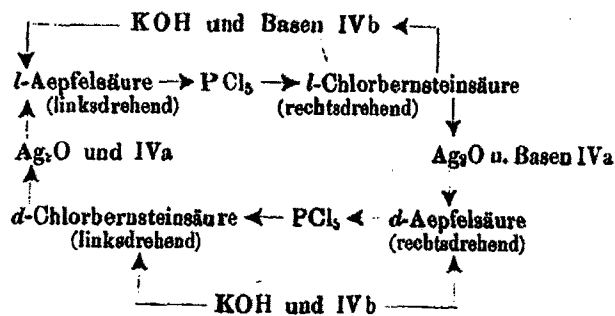
Die activen Halogenbernsteinsäuren werden jedoch noch auf einem anderen Wege und aus einem anderen Material erhalten: nach der

¹⁾ Albitzky, Journ. der russ. physiko-chem. Gesellsch. 31, 99.

Eingangs unter III erwähnten Methode lässt sich auch aus der Asparaginsäure eine linksdrehende Halogenbernsteinsäure gewinnen. Da nun experimentell nachgewiesen wurde, dass die *d*-Äpfelsäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid dieselbe linksdrehende Chlorbernsteinsäure liefert, welcher auf Grund ihres Uebergangs (mittels Kalihydrat) in die *d*-Äpfelsäure und der obigen Principien die Bezeichnung einer *d*-Chlorbernsteinsäure zukommt, so muss auch jene aus der activen Asparaginsäure (durch Nitrosylchlorid) erhaltliche linksdrehende Halogensäure als *d*-Chlorbernsteinsäure bezeichnet werden; da ferner der *l*-Asparaginsäure auf Grund ihres Uebergangs in *l*-Äpfelsäure (durch salpetrige Säure) gewöhnlich die *l*-Configuration zuerkannt wird, so resultirt, dass die Reaction mittels Nitrosylchlorid (und -Bromid) optisch anormal verläuft, eine Umkehr der Configuration und die Bildung des optischen Antipoden (*d*-Äpfelsäure) veranlasst.

Es sei jedoch bemerkt, dass auch eine andere Formulierung offen gelassen werden muss: schreibt man der gewöhnlichen Asparaginsäure, auf Grund der von Marshall¹⁾ und Cook²⁾ für wässrige Lösungen nachgewiesenen Rechtsdrehung, die Rechtsconfiguration zu, d. h. fasst man sie als eine *d*-Asparaginsäure auf, dann verläuft die Einwirkung von Nitrosylchlorid und -Bromid optisch normal, da hierbei die linksdrehende *d*-Chlor-Bernsteinsäure (resp. Brom-) und aus dieser durch Kali (und Basen IVb) die *d*-Äpfelsäure sich bildet; alsdann muss die Einwirkung von salpetriger Säure auf die gewöhnliche (*d*-)Asparaginsäure als stereochemisch anormal bezeichnet werden, weil dabei die *l*-Äpfelsäure entsteht. Die Frage konnte bisher nicht experimentell entschieden werden, da leider alle Wege zur Verwirklichung (Umkehr) der Reaction: Asparaginsäure \rightleftharpoons Chlorbernsteinsäure fehlchlugen.

Unter Zugrundelegung der eben ausgeführten Momente muss in dem von mir entdeckten optischen Kreisprozess die nachstehende Bezeichnungswaise angewandt werden:



¹⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 1023.

²⁾ Diese Berichte 30, 294.

Wie aus diesem Schema zu ersehen ist, sind optisch (stereochemisch) normal:

1. Die Reaction des Phosphor-Pentachlorids und -Pentabromids auf die Aepfelsäure und ihre Ester,

2. die Reaction der Basen IVb (siehe die Aufzählung im Eingang dieser Arbeit).

Stereochemisch abnorm wirken hiernach die basischen Oxyde IVa.

Unter Hinzuziehung der *l*-Asparaginsäure hätten wir, nach dem oben Dargelegten, noch eine weitere optisch anormale Reaction zu constatiren, nämlich für die Umwandlung der *l*-Asparaginsäure in die linksdrehende *d*-Chlorbernsteinsäure (resp. *d*-Brombernsteinsäure): die Einwirkung des Nitrosyl-Chlorids (resp. -Bromids), oder *vice versa* — für eine *d*-Asparaginsäure (rechtsdrehend): die Wirkung der salpetrigen Säure, wobei *l*-Aepfelsäure sich bildet. —

C. Wollte man die von mir oben aufgestellten beiden Principien A und B nicht anerkennen und statt dessen für die Bezeichnung und den stereochemischen Zusammenhang der abgehandelten Körper ein anderes, rein physikalisches Moment, und zwar die Drehungsrichtung, maassgebend sein lassen, dann würde man folgende Verhältnisse erhalten:

I. *l*-Aepfelsäure giebt mit Phosphorpenta-Chlorid und -Bromid rechtsdrehende, daher *d*-Chlor- (und Brom-) Bernsteinsäure, — es tritt also hierbei eine optische Inversion (Configurationsumkehr) ein.

II. Diese *d*-Halogenbernsteinsäuren liefern mit Silberoxyd und den Basen IVa die *d*-Aepfelsäure, — die Reaction verläuft daher normal.

III. Diese *d*-Halogenbernsteinsäuren liefern mit Kalihydrat (und den Basen IVb) die *l*-Aepfelsäure, — die Reaction ist anormal, da eine optische Inversion stattfindet.

IV. Die rechtsdrehende, daher *d*-Asparaginsäure giebt mit Nitrosyl-Chlorid (und -Bromid) die linksdrehende, daher *l*-Chlor (Brom)-Bernsteinsäure, daher ist die Reaction anormal und mit einer Inversion verbunden.

IVa. Diese *l*-Halogenbernsteinsäuren führen bei Einwirkung von Silberoxyd (und Basen IVa) zur *l*-Aepfelsäure (daher normal), während Kalihydrat (und Basen IVb) die *d*-Aepfelsäure regenerirt (daher anormal).

V. Dieselbe *d*-Asparaginsäure wird durch salpetrige Säure in *l*-Aepfelsäure umgewandelt, was wiederum eine optische Inversion bedeutet.

Wir sehen also, dass bei Zugrundelegung des ebenerwähnten Princip C in unserem Kreisprocess optisch anormal reagiren: Phosphorpenta-Chlorid und -Bromid (sowie nach S. 1859 auch Salzsäure), Kalihydrat und die Basen IVb, Nitrosyl-Chlorid und -Bromid,

sowie viertens die salpetrige Säure; alle vier Reactionen verursachen optische Inversion (Umkehr der Drehungsrichtung = Umkehr der Configuration); als optisch normale Reaction erscheint hiernach einzig und allein der Hydroxylierungsprocess mittels Silberoxyd und der Basengruppe IVa. —

Da die geschilderten optischen Uebergänge von mir stufenweise aufgefunden worden sind, in Folge dessen zuerst nur die Reactionen mit Phosphorpenta-Chlorid (und -Bromid) und die Rückwärtshydroxylierung mit Silberoxyd entdeckt wurden, so lag es nahe, gerade in der Chlorirungsreaction mit Phosphorpenta-Chlorid (und -Bromid) eine thermochemische Inversion zu erblicken. Diese Ansicht ist von zahlreichen hervorragenden Spezialisten getheilt und zu weiteren Speculationen herangezogen worden¹⁾. Nach all dem, was inzwischen zur Klärung dieses optischen Kreisprocesses von mir erbracht worden ist, ist mir diese Ansicht nunmehr wenig wahrscheinlich. Die oben unter A und B gemachte erste Grundlage für die Ableitung des genetischen Zusammenhangs der fraglichen Körper führt nur zu zwei optisch normalen Processen, die zuletzt discutirte Annahme C ergiebt jedoch vier, mit Configurationsumkehr verknüpfte Reactionen, — die erste stützt sich auf zahlreiche analoge Aenderungen in dem Vorzeichen der Rotation beim Intactbleiben der Configuration und berücksichtigt den realen Zusammenhang der fraglichen Derivate, die letzte ruht jedoch nur auf dem (oft von der Temperatur, der Lichtart, dem Lösungsmittel und der Concentration abhängigen) Vorzeichen der Drehung. Wenn ausserdem unter den möglichen hypothetischen Grundlagen diejenige am ehesten den Stempel der Wahrscheinlichkeit verdient, welche die wenigsten Complicationen und Ausnahmen zeitigt, so dürfte die Entscheidung wohl unschwer und nur bei der ersten von den beiden discutirten Grundlagen stehen bleiben müssen, weil diese der allgemein üblichen Auffassung entlehnt ist und die erörterten Thatsachen bis auf einen geringen Rest in den Rahmen der gegebenen Theorien bringen lässt.

Riga, Polytechnicum, $\frac{1}{13}$. Juni 1899.

¹⁾ Ich verweise nur auf Armstrong, Journ. chem. Soc. 69, 1399; Winther, Chem. Centralbl. 1896, II, 22; Frankland, Journ. chem. Soc. 73, 182; vergl. auch Pardee, Journ. Chem. Soc. 69, 837 f.; E. Fischer, diese Berichte 29, 1879.

Sitzung vom 26. Juni 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass am 4. Juni das Mitglied der Gesellschaft,

PROF. DR. PASQUALE FREDA,

Director der agriculturchemischen Versuchsstation in Rom, nach langer Krankheit verschieden ist.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHru.:

Leyden, P., Zürich;
Panzer, Dr. Th., Wien;
Purfürst, H.,
Reinbach, J.,
Lange, W.,
Siedeler, P.,
Fingerling, A., } Marburg;
Miklosich, D., Dresden;
McKillop, A. C., Chicago;
Häckel, F., München;
Strebel, A., Frankfurt;
Aeb, B., Würzburg;
Weizmann, Dr. C.,
Oesterreich, Dr. P., } Genf;
Schroeter, Dr. G., Bonn;
Widmer, B., Zürich;
Saigge, Major, Köln;
Haarmann, W., Berlin;
Stirm, C., Charlottenburg;
Buckow, W., Berlin;
Koehler, E., Charlottenburg;
Lehmann, E.,
Eyme, A., } Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Jowitschitsch, Prof. Dr., Belgrad, 7 Visoka-ulitza (durch
P. Jacobson und F. Sachs);

Rössler, Paul, Göttingen, chem. Institut (durch O. Wal-
lach und A. Kötz),

Schröter, H., Berlin, Schiffbauerdamm 3 } (durch
Heide, Dr. C. von der, Charlottenburg, } E. Buchner
Bismarckstr. 78 } u. R. Albert);

Becker, Ernet, Apfelstr. 1, }
Cammerloher, Max v., Wasserthurmstr. 6, } Erlangen
Dilthey, Löwenichstr. 25, } (durch
Eberhard, Rudolph, Neustädter Kirchen- } O. Fischer
platz 4, } und
Merl, Theodor, Theaterplatz, } M. Busch);

Ulbricht, Julius, Theaterplatz 3,
Mothé, Ernest, Mülhausen i. E., Chemie-Schule (durch
E. Noelting und E. Wild);

Kürsten, Dr., Leipzig, Nordstr. 52 (durch J. Bertram
und E. Gildemeister);

Reinke, Prof. Dr. Otto, Braunschweig, Hagenstr. 3a (durch
E. Fischer und P. Jacobson);

Wilberg, Erich, Charlottenburg, }
Bismarckstr. 91 } (durch W. Marckwald
Esch, Werner, Berlin N., Rei- } und C. C. Howard);
nickendorferstr. 5 }

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

973. Bernthsen, A., Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 7. Aufl.
Bearb. in Gemeinschaft mit Eduard Buchner. Braunschweig 1899.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

280. P. Friedländer: Ueber Darstellung von Ketocumaran und analogen Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem ehem. Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums zu Wien.]

(Eingeg. am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor Kurzem beschrieb ich zusammen mit J. Neudörfer¹⁾ die Darstellung und einige Reactionen des Ketocumarans (Cumaranon),

$C_6H_5 \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array}$, des stickstofffreien Analogons des Indoxyls. Die

Untersuchung wurde wesentlich erschwert durch die Schwierigkeit der Beschaffung des Ausgangsmaterials, für welches sich folgende Reihe von Umwandlungen noch als die bequemste erwiesen hatte: *o*-Nitrophenylpropionsäure \rightarrow *o*-Nitrophenylacetylen \rightarrow *o*-Amidophenylacetylen \rightarrow *o*-Amidoacetophenon \rightarrow *o*-Oxyacetophenon \rightarrow Acetyl-*o*-oxyacetophenon \rightarrow Acetyl-*o*-oxyacetophenonbromid \rightarrow Ketocumaran. Nachdem jedoch die Quelle der technischen *o*-Nitrophenylpropionsäure in Folge der neueren Indigosynthesen versiegt ist, musste eine andere Darstellungsmethode ausgearbeitet werden, wobei es natürlich nahe lag, die Erfahrungen zu benutzen, die inzwischen bei der Synthese des Indoxyls gemacht waren.

So bildet sich Ketocumaran (analog dem Indoxyl aus Anilidoesigsäure) in der That bei Einwirkung wasserentziehender Mittel aus Phenoxylessigsäure²⁾:

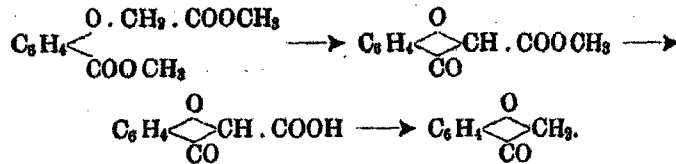


aber die Ausbeute ist eine so geringe, dass die Reaction praktisch nicht verwertbar ist. Auch eine Anzahl zu diesem Zweck dargestellter neuer Derivate der Phenoxylessigsäure, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden sollen, ergab ein praktisch ungenügendes Resultat. Sehr viel glatter bildet sich dagegen ein Derivat des Ketocumarans, wenn man Natrium oder Natriumalkoholat auf den Ester der Phenoxylessig-*o*-carbonsäure einwirken lässt; der hierbei

¹⁾ Diese Berichte 30, 1077.

²⁾ R. Stoermer, diese Berichte 30, 1712.

zunächst entstehende Ketocumarancarbonsäureester geht durch Verseifen in Ketocumarancarbonsäure, letztere leicht in Ketocumaran über.



Diese Synthese ist ganz analog der des Indoxylcarbonsäureesters aus Anilidoessig-*o*-carbonsäureester (Phenylglycincarbonsäureester) und Natrium, die kürzlich von D. Vorländer und R. v. Schilling¹⁾ beschrieben wurde.

Ketocumarancarbonsäureester.

Der neutrale Aethylester der Phenoxylessig-*o*-carbonsäure (Salicylessigsäure)²⁾ wird in der 5—10-fachen Menge trocknen Benzols gelöst und mit der berechneten Menge fein vertheilten Natriums (1 Atom-Gew.) behandelt, das unter Wasserstoffentwicklung in Lösung geht. Erwärmen auf dem Wasserbade und Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols beschleunigt die Reaction. Die Benzollösung wird hierauf mit schwach alkalischem Wasser ausgeschüttelt, die wässrige Lösung angesäuert und die durch Säure ausgeschiedene Verbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 65°. Die Analyse ergab:

$$\begin{array}{l}
 \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4. \text{ Ber. C } 64.08, \quad \text{H } 4.85, \\
 \text{Gef. } \gg 64.30, 64.26, \gg 4.81, 4.96.
 \end{array}$$

Seideglänzende Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Der Methylester, in derselben Weise dargestellt, schmilzt bei 105°.

$$\begin{array}{l}
 \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4. \text{ Ber. C } 62.50, \text{ H } 4.16, \\
 \text{Gef. } \gg 62.66, \gg 4.19.
 \end{array}$$

Alkalien lösen in der Kälte ohne Veränderung; beim Erwärmen oder längeren Stehen tritt Verseifung ein, die zunächst entstehende Ketocumarancarbonsäure verliert aber, aus der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzt, sehr leicht Kohlensäure, und beim Destilliren mit Wasserdampf geht dann Ketocumaran vom Schmp. 97° und den bereits beschriebenen Eigenschaften über.

$$\begin{array}{l}
 \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2. \text{ Ber. C } 71.64, \text{ H } 4.47, \\
 \text{Gef. } \gg 71.53, \gg 4.55.
 \end{array}$$

Wie vorauszusehen, lassen sich in analoger Weise auch die anderen Essigsäurederivate von anderen *o*-Oxycarbonsäuren in die zu-

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 349.

²⁾ Roessing, diese Berichte 17, 2995.

gehörigen Ketocumaranverbindungen überführen, die, auf diesem Wege verhältnissmässig leicht zugänglich, schon seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium dargestellt und untersucht werden. Im Interesse einiger Mitarbeiter wäre es mir erwünscht, dies Gebiet, das auch von anderer Seite in Angriff genommen zu werden scheint, noch weiter bearbeiten zu können. Ausführlichere Mittheilungen hoffe ich bald darüber bringen zu können.

Wien. Juni 1899.

281. L. Marchlewski und L. G. Radcliffe: Zur Kenntniss des Isatins.

(Eingegangen am 11. Juni.)

[V. Mittheilung.]

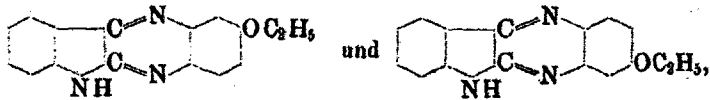
In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde gezeigt, dass während Isatin mit *o*-Phenylendiamin ein wahres Azin liefert, für welches der Namen Indophenazin vorgeschlagen wurde, das Acetylpseudoisatin zur Bildung eines Derivates des *o*-Aminophenimesatins führt, durch dessen Verseifung man zum letzteren Körper selbst gelangen kann, welcher durch Erwärmen mit Mineralsäuren und selbst durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Indophenazin umgewandelt wird. Wir haben nun versucht, die Allgemeinheit dieses unerwarteten Verhaltens des Acetylpseudoisatins auch an Hand anderer Beispiele zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde die Reaction mit *p*-Aethoxy-*o*-Phenylendiamin studirt. Letzterer Körper kann leicht durch Reduction des *o*-Nitro-*p*-Phenetidins erhalten werden, welches bekanntlich gegenwärtig zur Herstellung von Rosafärbungen auf der Faser durch Kuppelung seiner Diazoverbindung mit β -Naphthol angewandt wird und welches uns in vorzüglicher Reinheit von den Farbenfabriken vorm. Meister, Lucius & Brüning gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Das *p*-Aethoxy-*o*-Phenylendiamin, welches bis jetzt, wie es scheint, nur wenig studirt wurde, sowie auch einige seiner Derivate sollen später Gegenstand einer eingehenderen Mittheilung werden, hier mag genügen zu erwähnen, dass das Chlorhydrat verhältnissmässig leicht vollständig rein nach der hergebrachten Methode d. h. durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der salzsauren Lösung im Kohlensäurestrom erhalten werden kann.

Aethoxyindophenazin.

Isatin reagirt mit dem Diamin leicht in essigsaurer Lösung; bei Anwendung des Chlorhydrates muss eine äquivalente Menge von Na-

¹⁾ Diese Berichte 29, 194.

triacetat zugesetzt werden. Die Lösung wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt, in Wasser gegossen und sodann der ausgeschiedene, hellgelbe Niederschlag aus Essigsäure oder Alkohol umkrystallisirt. Es werden so hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 225° erhalten, welche sich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösen und im Allgemeinen sich dem Indophenazin selbst sehr ähnlich verhalten. Die Constitution dieses Aethoxyindophenazins, welches auch als ein Aethyläther des Indeurhodols aufgefasst werden kann, lässt sich vor der Hand nicht mit aller Bestimmtheit ermitteln. In Folge der Asymmetrie des *p*-Aethoxy-*o*-Phenylendiamins lassen sich theoretisch zwei Isomere voraussehen, nämlich:



die a priori sehr ähnliche Eigenschaften besitzen werden. Das wie oben erwähnte Reactionsproduct besitzt jedoch alle Eigenschaften eines einheitlichen Körpers und es ist daher nicht ausgeschlossen, dass die Reaction thatsächlich nur in einem Sinne erfolgt. Versuche, Isatin mit *o*-Nitro-*p*-Phenetidin zu condensiren und das etwa gebildete Nitro-Aethoxyphenimesatin zu reduciren, sind vorläufig resultatlos geblieben.

Die Analyse des D₃-Aethoxy- (bezw. D₂-Aethoxy)-Indophenazins¹⁾ ergab:

C₁₆H₁₃N₃O. Ber. N 15.96. Gef. N 16.49.

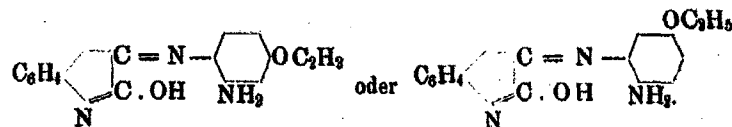
Aethoxy-*o*-Aminophenimesatin.

Acetylpseudoisatin reagirt mit Aethoxy-*o*-Phenylendiamin ganz analog wie mit *o*-Phenylendiamin. Alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen beider Körper werden eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weisser, semikrystallinischer Niederschlag ab, der als Acetyl-Pseudo-*o*-Amino-Aethoxyphenimesatin angesehen werden muss. Derselbe wurde nicht näher untersucht, sondern sofort mit wässriger Sodalaug, in der er sich leicht löst, während einiger Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird sodann mit Essigsäure angesäuert und der gelbe Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so glänzende, gelbe Nadelchen vom Schmp. 234 — 235°.

C₁₆H₁₅N₂O₂. Ber. N 14.94. Gef. N 15.45.

¹⁾ Diese Berichte 20, 201.

Aus den oben angeführten Gründen kann auch hier die Lage der Aethoxygruppe nicht ermittelt werden; es kommen demnach folgende Constitutionsformeln in Betracht:



Das Aethoxy-*o*-Aminophenimesatin ähnelt seiner früher beschriebenen Muttersubstanz in allen Stücken. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. Die Lösung in ätzenden Alkalien ist hellgelb. Concentrirte Salzsäure löst es mit braungelber, Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe. Letztere Lösungen geben nach Zusatz von Aether einen Farbenumschlag, ähnlich wie *o*-Aminoimesatin, sie werden kirschroth. Beim Erhitzen mit Eisessig findet Bildung von Aethoxyindophenazin statt. Qualitativ kann man sich von dieser Umwandlung bereits auf folgendem Wege überzeugen. Aethoxy-*o*-Aminophenimesatin wird in concentrirter Salzsäure gelöst und sodann unter Verschluss einige Zeit auf 140° erhitzt; nach dem Erkalten der Lösung erzeugt Aether nicht mehr die kirschrothe charakteristische Färbung, welche nur dem genannten Körper und Analogen, nicht aber den Indophenazinen eigen ist.

Schliesslich möchten wir erwähnen, dass wir das Stadium der Einwirkung von in einer Aminogruppe substituirten *o*-Diaminen auf Isatin begonnen haben. Die Verhältnisse sind hier jedoch, wie zu erwarten, bedeutend complicirter, als im Falle von gewöhnlichen *o*-Diketonen. Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Isatin in diesem Falle auch als Hydroxyketon reagiren wird und andererseits, dass mehr als eine Azoninbase gebildet wird, in Folge der unsymmetrischen Structur des Isatins. Noch nicht abgeschlossene Versuche haben gezeigt, dass diese Vermuthungen berechtigt zu sein scheinen. Erhitzt man z. B. Isatin mit Aethyl-*o*-toluylendiamin, (C₂H₅ · NH : NH₂ : CH₃ = 1 : 2 : 4), in essigsaurer Lösung und giesst die Reaktionsmasse in Wasser, so erhält man eine hellgelbe Abscheidung, von der abfiltrirt wird. Im Filtrat befindet sich ein anderer Körper von bedeutend stärker ausgesprochenen basischen Charakteren; er kann aus der sauren Lösung in Form von orangerothen Flocken durch Alkalizusatz abgeschieden werden. Diesem Körper hängt aber noch immer ein gelber an, der vielleicht identisch mit dem oben erwähnten ist, den man durch Wiederauflösen der Masse in Salzsäure und partielle Fällung mit Alkali abtrennen kann. Die zuletzt abgeschiedenen Partien haben eine dunklere Farbe und geben nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol prächtige, glänzende Nadeln, die sich in Säuren mit gelber Farbe lösen und ein Platin-

chloriddoppelsalz wie auch ein krystallisirtes Chlorhydrat liefern. Das analytische Studium dieser Substanzen ist noch nicht beendet. Wir beabsichtigen, das Verhalten der erwähnten substituirten Diamine zum Isatin eingehend zu studiren und möchten die Fachgenossen ersuchen, uns dieses Feld noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Demnächst soll auch eingehend über die Einwirkung von Hydroxylamin und Semicarbazid auf Pseudoisatin-Abkömmlinge berichtet werden.

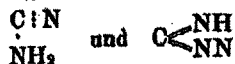
Manchester, im Juni 1899.

282. O. Wallach: Ueber substituirte Cyanamide und Thio-carbamide¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Das Cyanamid vermag in den beiden Formen



zu reagiren, die man als wahres Cyanamid und als Carbodlimid unterscheiden kann. Einige Reactionen des Cyanamids haben augenscheinlich den Uebergang in die Imid-Form zur Voraussetzung. Die monosubstituirten Cyanamide unterscheiden sich im allgemeinen Verhalten von der Muttersubstanz wenig. Es ist das voranzusehen, denn sie können auch in den beiden Formen



reagiren.

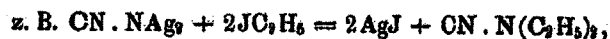
Ein abweichendes Verhalten nach mancher Richtung darf man von den vollkommen substituirten Cyanamiden erwarten, namentlich von denen, in welchen die beiden Wasserstoffatome der Amidgruppe durch ein zweiwerthiges Radical vertreten sind. Diejenigen Reactionen des Cyanamids, welche auf einem Uebergang in die Imidform beruhen, sollten bei den Repräsentanten vom Typus



ausbleiben. Auch die Neigung zur Polymerisation, der freiwillige Uebergang der Cyanamid- in die Melamin-Form ist bei den ganz substituirten Cyanamiden schwerer zu erwarten.

¹⁾ Aus den »Nachrichten der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen«.

Merkwürdiger Weise sind die ganz substituirtten Cyanamide nur noch wenig bekannt und die bekannten sind, wie es scheint, nicht durch directe Wechselwirkung von Cyanhalogen mit secundären Basen gewonnen, sondern durch Umsetzung von Cyanamid Silber mit Alkyljodid,



oder als Nebenproduct bei der Zersetzung von Monoalkylcyanamiden.

Es war mir nun von verschiedenen Gesichtspunkten aus von Interesse, einige der vollkommen substituirtten Cyanamide kennen zu lernen. Man kann die Verbindungen, wie sich herausgestellt hat, mit grösster Leichtigkeit durch Einwirkung von Bromcyan (1 Mol.-Gew.) auf eine ätherische Lösung von secundären Basen (2 Mol.-Gew.) erhalten. Es scheidet sich alsbald 1 Mol.-Gew. der angewandten Base in Form des Bromhydrats aus, und in der ätherischen Lösung bleibt das neue Cyanamid. Man destillirt nun den Aether bei gewöhnlichem Druck ab und rectificirt den Rückstand im Vacuum, da die neuen Verbindungen beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Zersetzung erleiden.

Auf dem angegebenen Wege sind, unter Mitwirkung des Hrn. Dr. Sämann, folgende Verbindungen vorläufig dargestellt und analysirt worden.

Cyandimethylamin, $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, Oel, Sdp. 52° bei 14 mm.

Cyandiäthylamin, $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Oel, Sdp. 63° bei 10 mm.

Cyandipropylamin, $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$, Oel, Sdp. $88-90^\circ$ bei 10 mm.

Cyandiamylamin, $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$, Oel, Sdp. $130-132^\circ$ bei 10 mm.

Cyanpiperidin, $\text{CN} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$, Oel, Sdp. 102° bei 10 mm.

Cyandibenzylamin, $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, bei 54° schmelzende Krystalle, Sdp. $145-148^\circ$ bei 10 mm.

Cyanmethylanilin, $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$, bei 28° schmelzende Krystalle, Sdp. 136° bei 10 mm.

Sämmtlichen der oben beschriebenen Cyanamide ist gemeinsam, dass sie keine Neigung zur freiwilligen Polymerisation zeigen und dass sie beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff letzteren meist leicht und schnell unter Bildung von schön krytallisirten Thioharnstoffen addiren.

Einige der auf diese Weise bequem zu erhaltenden unsymmetrischen Thioharnstoffe sind bereits auf anderem Wege und zwar durch Umlagerung von rhodanwasserstoffsaurer secundären Aminen dargestellt worden. So erhielt Gebhardt (diese Berichte 17, 2094) solche Thiocarbamide aus Monomethyl- und Monoäthyl-Anilin, H. Salkowski aus Dibenzylamin (ebenda 24, 2727 und 26, 2501). Letzterer stellte gleichzeitig fest, dass die Umlagerung rhodanwasserstoffsaurer secundärer Amine der Fettreihe sich ausserordentlich schwer vollzieht,

sowie dass die gebildeten Thioharnstoffe sich schlecht isoliren lassen, und sprach die Vermuthung aus, dass Spica und Carrara, welche auf analogem Wege unsymmetrische Thioharnstoffe der Fettreihe gewonnen zu haben meinten (Gazz. chim. ital. 21, 421; diese Berichte 24, R. 625), in Irrthümer verfallen seien. Für das Dimethylthiocarbamid hat H. Salkowski das bereits bestimmt nachweisen können. Dass es auch für die entsprechenden Verbindungen zutrifft, geht aus der folgenden Tabelle hervor, in der ich die Schmelzpunkte der aus den Cyanamiden gewonnenen Thioharnstoffe, deren Reinheit durch die Art der Gewinnung und die Analyse verbürgt ist, zusammenstelle und daneben die Angaben der Autoren setze, welche bereits vorliegen.

	Schmelzpunkte	
$\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	158—159° (Wallach)	{159° (H. Salkowski) (81—82°!) (Spica u. Carrara)
$\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	101—102° »	169—170° (!) (Spica u. Carrara)
$\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \end{matrix}$	67° »	—
$\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_3\text{H}_{11})_2 \end{matrix}$	63—64° »	208—209° (!) (Spica u. Carrara)
$\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NC}_6\text{H}_{10} \end{matrix}$	128° »	—
$\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix}$	139—140° »	139—140° (H. Salkowski)
$\text{CS} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$	106—107° »	107° (Gebhardt)

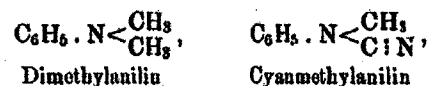
Wie man bemerkt, sinken die Schmelzpunkte der unsymmetrischen Thioharnstoffe der Fettreihe mit steigendem Molekulargewicht, während Spica und Carrara gerade das Umgekehrte behauptet haben. Die Verbindungen krystallisiren meist sehr gut, namentlich zeichnet sich das Diäthylthiocarbamid durch Krystallisationsfähigkeit aus. Sie sind sehr löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und können vortheilhaft durch Zusatz von Aether zu ihrer methylalkoholischen Lösung umkrystallisirt werden.

Die oben beschriebenen Cyanamide lassen sich natürlich auch zur Darstellung anderer Verbindungen nutzbar machen. So kann man z. B. auch die unsymmetrischen Harnstoffe aus ihnen gewinnen, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll.

Schwierigkeiten bin ich bisher bei dem Versuch begegnet, die CN-Gruppe zu $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ zu reduciren und auf diese Weise zu substituirten Diaminen zu gelangen, doch sollen diese Versuche noch fortgesetzt werden.

Durch den Eintritt der CN-Gruppe ist der basische Charakter der Amine stark abgeschwächt. Am lehrreichsten tritt das bei einem Vergleich des Cyanmethylanilins mit dem Dimethylanilin hervor.

Bei rein typischer Betrachtungsweise



sollte man ein ähnliches Verhalten beider Verbindungen voraussetzen, denn in der zweiten Verbindung sind nur die drei Wasserstoffatome eines Methyls durch Stickstoff ersetzt, sonst ist der Bau der Substanzen ganz analog. Nichtsdestoweniger fehlen dem Cyanmethylanilin die charakteristischen Merkmale des Dimethylanilins (Bildung von Malachitgrün und Nitrosoverbindung).

293. W. Vaubel: Prioritätsreclamation bezüglich des Bromphenacetins.

(Eingegangen am 20. Juni.)

Auf S. 158 dieser Berichte führen F. Reverdin und F. Düring in ihrer Arbeit: Ueber einige Chlor-, Brom- und Nitrophenetidine u. s. w. als Entdecker des im Kerne substituirten Bromphenacetins Hodureck an. Ich möchte hiermit darauf hinweisen, dass dieser Körper von mir zuerst dargestellt und im Journ. f. prakt. Chem. 52, 421 und 55, 217 näher beschrieben worden ist. Erstere Arbeit erschien vor der Publication Hodureck's, während letztere ziemlich gleichzeitig mit dieser veröffentlicht wurde. Das von Hodureck benutzte Verfahren zur Darstellung des Bromphenacetins rührt von mir her, wie aus der zweiten Publication ersichtlich ist. In meiner ersten Arbeit nahm ich ebenfalls wie Hodureck und jetzt auch Reverdin und Düring an, dass das Bromphenacetin die Constitution $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{Br})(\text{NH}_2)$ (1.2.4) besitze. Einige, nicht eingehend verfolgte Beobachtungen liessen mich in der zweiten Arbeit eine andere Constitution vorziehen. Jedoch mag es immerhin sein, dass die vorher gegebene Formel die richtige ist.

284. D. Vorländer und E. von Schilling: Molekulargewichtsbestimmungen von Natrium-Malonester und -Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut d. Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Mononatriummalonester existirt unzweifelhaft im festen Zustand als salzartige Verbindung. Ueber die alkoholische Lösung des Natriummalonesters ist die Ansicht geäußert worden¹⁾, dass in der Lösung das Salz grösstentheils in freien Malonester und Natriumalkoholat gespalten sei. Die unten stehenden Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass Mononatriummalonester auch in alkoholischer Lösung als solcher beständig ist, ebenso Mononatriumacetessigester.

Dinatriummalonester und Dinatriumacetessigester aber sind in der alkoholischen Lösung nicht enthalten, sondern wahrscheinlich Mischungen von Natriumalkoholat und Mononatrium-Malonester bez. -Acetessigester.

Die alkoholischen Lösungen der Salze wurden hergestellt durch Zugabe der gewogenen Menge Ester (im Vacuum destillirt) und der entsprechenden, abgemessenen Menge Natriumäthylatlösung von bestimmtem Gehalt und spec. Gewicht zu reinem Aethylalkohol.

g NaOC ₂ H ₅ in 100 com Aethylalkohol:	Spec. Gew. bez. auf Wasser von 4°:
6.76	0.8288 bei 20.0°
10.93	0.8525 » 15.4
11.65	0.8531 » 18.5.

Die Anzahl g Lösungsmittel und gelöstes Natriumsalz ergeben sich durch Rechnung. Mol.-Siedepunkterhöhung des Aethylalkohols = 11.5²⁾.

Natriumäthylat³⁾.

g Substanz in 100 g Aethylalkohol:	Siedepunkts- erhöhung:	Mol.-Gew.	
		Gefunden	Berechnet
0.946	0.134°	81	68
1.008	0.187	62	—
1.502	0.291	60	—
1.670	0.294	65	—
1.877	0.358	60	—
2.665	0.497	62	—
2.853	0.534	61	—
3.403	0.672	58	—

¹⁾ Nef, Ann. d. Chem. 298, 262.

²⁾ Beckmann, Zeitschr. für phys. Chem. 18, 510; 21, 254.

³⁾ Für Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung wurde das Mol.-Gew. 52, 51, 51, 44 gefunden; berechnet 54.

Malonsäureäthylester.

g Substanz in 100 g Aethylalkohol:	Siedepunkts- erhöhung:	Mol.-Gew.	
		Gefunden	Berechnet
1.284	0.088 ^o	161	160
2.004	0.132	175	—
2.214	0.143	178	—
2.562	0.181	163	—
2.628	0.188	160	—
3.877	0.268	166	—
3.908	0.266	176	—
5.782	0.375	177	—

Mononatrium-malonsäureäthylester.

2.082	0.141 ^o	170	182
2.181	0.158	159	—
2.595	0.193	155	—
3.744	0.229	188	—
4.386	0.282	193	—
5.437	0.359	174	—
5.643	0.314	207	—
6.127	0.345	204	—

1 Mol. Mononatrium-malonsäureäthylester + 1 Mol. Natrium-äthylat.

(Berechnet als Dinatriummalonester.)

2.545	0.215 ^o	186	204
2.932	0.315	107	—
3.268	0.287	131	—
4.948	0.588	97	—
5.028	0.499	116	—
5.404	0.615	101	—
6.218	0.585	122	—
6.668	0.685	112	—
8.726	1.001	100	—

Mononatrium-acetessigsäureäthylester.

1.237	0.084 ^o	169	152
2.739	0.189	167	—
4.428	0.284	179	—

1 Mol. Mononatrium-acetessigsäureäthylester + 1 Mol. Natrium-äthylat.

(Berechnet als Dinatriumacetessigeste.)

2.257	0.287 ^o	90	174
4.650	0.633	85	—
6.158	0.827	86	—

285. W. Hentschel: Schädlichkeit der Chlorstickstoffdämpfe.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Ich sehe mich veranlaßt, folgende Warnung mitzuthellen.

Man gelangt beim Arbeiten mit Chlorstickstoff-Lösungen leicht zur Einathmung des flüchtigen Körpers. Seine Dämpfe sind wenig lästig, üble Folgen werden zunächst nicht verspürt.

Bei mir entwickelte sich aber nach einer halbjährigen Beschäftigung mit solchen Lösungen eine Entzündung der Schleimhäute, die auch Prof. Seidel in Jena als Aetzwirkung angesehen hat. Die Erkrankung trat plötzlich auf. Es setzte sich in Stimmverlust, Röthung der Schleim-

β - β -Dimethylglutarsäure aus Dimethylhydroresorcin¹⁾.

Schmp. 100°; Schmp. des Anhydrids 128°. Die Ausbeute betrug 92 pCt. vom Gewicht des angewandten Dimethylhydroresorcins.

$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.17, 52.44, » 7.42, 7.46.

Aeq.-Gew. Ber. 80. Gef. 80, 82.

 β -Phenylglutarsäure aus Phenylhydroresorcin.

Die Säure schmilzt bei 138°, ihr Dimethylester bei 86°²⁾; Ausbeute 89 pCt.

$C_{11}H_{12}O_4$. Aeq.-Gew. Ber. 104. Gef. 105, 106.

Aus Methyl- und Furyl-Hydroresorcin haben wir in gleicher Weise die entsprechenden Glutarsäuren dargestellt.

Als Nebenproducte bilden sich bei der Oxydation, zumal wenn das Natriumhypobromit in der Kälte einwirkt, Bromhydroresorcine, deren Untersuchung wir zur Zeit vornehmen. Chlorhydroresorcine sind die Hauptproducte der Einwirkung von unterchlorigsaurem Salz.

287. Christian Göttig: Ueber die Bedeutung der Chloralkalien bei der Absorption des Phosphorwasserstoffs und ein hierauf basirtes Reinigungsverfahren für rohes Acetylen.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Von den Verunreinigungen des rohen Acetylens — Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefelverbindungen, Stickstoff, Ammoniak, Arsenwasserstoff, Siliciumwasserstoff, Phosphorwasserstoff — kommt für die Praxis fast nur der letztgenannte Stoff in Betracht, dessen vollständige Beseitigung ebenso wünschenswerth ist, als sie, vom technischen Standpunkt betrachtet, schwierig sich erwies, obwohl zahlreiche, theilweise patentirte Methoden vorgeschlagen worden sind, von denen ich die wichtigsten nachstehend erwähne:

a) das Verfahren von Frank³⁾, gekennzeichnet durch Benutzung saurer Metallsalzlösungen.

b) Die von Lange und Cederkreutz⁴⁾ vorgeschlagene Reinigungsmethode unter Verwendung von Chlorkalk.

c) Das von Willgerodt⁵⁾ empfohlene Reinigungsverfahren, durch welches die Verunreinigungen mittels Brom zerstört werden sollen.

¹⁾ Vgl. Komppa, diese Berichte 32, 1421.

²⁾ Vorländer und Herrmann, diese Berichte 31, 1828.

³⁾ D. R.-P. 99490.

⁴⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, H. 20.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 2107.

d) Das Verfahren von Bergé und Reychler¹⁾, charakterisirt durch Verwendung von Quecksilberchlorid.

e) Die Methode von Pietet, gekennzeichniet durch Waschen mit gewissen Salzlösungen und Mineralsäuren bei Temperaturen unter -10° ²⁾.

f) Modificationen des erwähnten Verfahrens³⁾.

g) Das von Ullmann vorgeschlagene Verfahren, bei welchem essigsäure oder schwefelsäure Chromsäurelösung Verwendung findet⁴⁾.

Diese Methoden, von denen sich einzelne als sehr wirksam erwiesen, erscheinen aber für viele Verhältnisse als verbesserungsbedürftig, weil sie — abgesehen davon, dass die zur Bindung benutzten Stoffe sich zum Theil relativ schnell erschöpften resp. das Acetylen veränderten — zur Vermeidung des Entstehens explosiver Metallacetylen-Verbindungen, bezw. aus andern Gründen, einen verhältnissmässig hohen Säurezusatz nöthig machten.

Um diesen für die meisten Betriebe störenden Säurezusatz unnöthig zu machen und die Absorptionswirkung zu erhöhen, habe ich verschiedene Mittel versucht und gefunden, dass bei manchen reducirbaren Metallsalzlösungen durch Hinzufügen von Chloralkalien — einschliesslich Salmiak — die Zersetzungsfähigkeit für Phosphorwasserstoff erhöht, bezw. die Bildung explosiver Acetylenquecksilberverbindungen verhindert wird, sodass man in geeigneten Fällen von einer Ansäuerung der Reinigungsflüssigkeit Abstand nehmen kann.

Die also nicht bei allen Metallsalzlösungen, sondern nur bei gewissen Gemischen beobachtete Erhöhung der reinigenden Wirkung reducirbarer Metallsalzlösungen durch Chloralkalien ist für die einzelnen Verbindungskategorien nach Ursache und Wirkung sehr verschieden:

Bei Verwendung z. B. von Kupferchlorid tritt durch PH_3 wahrscheinlich eine Reduction zu Cu_2Cl_2 ein, welches letztere durch Chloralkalien gelöst und zum zweiten Male dadurch wirksam gemacht werden kann, dass es den Phosphorwasserstoff zu P_2Cu_6 und anderen Verbindungen, sowie ausserdem etwa vorhandenes Allylen zu Allylenkupferchlorür bindet. Die Bildung von Acetylenkupfer wird dagegen durch Chloralkalien nicht dauernd verhindert.

Bei Anwendung von Quecksilbersalzen erreicht man eine Erhöhung der Absorptionsfähigkeit hauptsächlich dadurch, dass die Bildung von Acetylenquecksilberverbindungen durch Chloralkalien ohne Gegenwart von Säuren verhindert werden kann, wobei die Vielseitigkeit der bei Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Quecksilbersalze sich ergebenden Verbindungen auch durch sehr geringen Gehalt an Quecksilbersalz, einen ergänzenden Einfluss bei der Zer-

¹⁾ Bull. soc. chim. 1897, 218.

²⁾ D. R.-P. 97110.

³⁾ Z. P. 97110.

⁴⁾ Journ. f. Gasbel. 42, 198.

setzung des PH_3 in Gegenwart anderer reactionsfähiger Salze gewährleistet. Es entstehen hierbei verschieden gefärbte Stoffe: ein weisser, wahrscheinlich eine Verbindung von Phosphorquecksilber mit phosphorsaurem Quecksilber, ferner eine gelbe Verbindung ($3 \text{Hg}_2\text{P}_2$, 7HgCl_2), eine röthliche ($4 \text{Hg}_2\text{P}_2$, HgCl_2) und eine braune (Hg_2P_2 , HgCl_2). Auch kommt vielleicht hinzu, dass Phosphorwasserstoff nach Winkler¹⁾ sich mit Alkalisalzen zu unterphosphorigsauren Salzen und Phosphaten umsetzt.

Ferner ist in Betracht zu ziehen, dass gewisse Schwermetallsalze nach geschehener erster Einwirkung und Reduction reactionsfähig erhalten werden durch Chloralkalien unter Bildung stabiler löslicher Doppelsalze, wie $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{KCl}$ etc.

In welchem Umfange die reinigende Wirkung gewisser Metalllösungen erhöht werden kann, mögen folgende Versuche, einestheils mit angesäuerten, andertheils mit neutralen Salzgemischen zeigen. **1**

I. Versuche mit angesäuerten Lösungen.

Hierzu verwendete ich folgende Gemische:

- a) 100 g Eisenoxydnitrat, 10 g Kupfersulfat, 10 g Mercurinitrat, 20 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2), 1000 g Wasser;
b) dieselbe Lösung mit 40 pCt. einer 20-proc. Chlorkaliumlösung vermischt.

Von diesen beiden Flüssigkeiten wurden in 2 Waschflaschen je 50 ccm dergestalt zur Prüfung der Absorptionsfähigkeit für die Verunreinigungen des rohen Acetylens benutzt, dass dieses Gas so lange durch die Waschflaschen in 20 ccm einer stark sauren Quecksilberchloridlösung und wässriger Salzsäure vom spec. Gewicht 1.2 geleitet wurde, bis dieses eine leichte Trübung zeigte²⁾.

Diese Trübung der salzsauren Quecksilberchloridlösung wurde sichtbar:

1. bei 4 Versuchen und Benutzung der sub a bezeichneten Flüssigkeiten nach Einleiten von rund

I.	II.	III.	IV.
600	650	550	600 ccm
rohen Acetylens.			

2. Bei 4 Versuchen und Verwendung der Reinigungsflüssigkeit b nach Einleiten von rund

I.	II.	III.	IV.
2400	2500	2700	2800 ccm
desselben Gases.			

¹⁾ Poggendorf's Annalen 111, 443.

²⁾ Den bezüglichen Resultaten kann natürlich nur eine approximative Genauigkeit zugesprochen werden.

II. Versuche mit nicht angesäuerten Lösungen:

Die Verwendung derselben Flüssigkeiten ohne Ansäuerung mit Salpetersäure ergab entsprechende Resultate:

a) Bei Anwendung der säurefreien und nicht Chloralkalium enthaltenden Lösungen wurde die oben bezeichnete salzsaure Quecksilberchloridlösung getrübt nach Einleiten von rund:

I.	II.	III.	IV.
1050	1520	1250	1420 ccm

β) Bei Benutzung der säurefreien, Chloralkalium enthaltenden Lösung nach Einleiten von rund

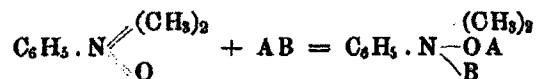
I.	II.	III.	IV.
5725	6200	5200	5650 ccm
des rohen Acetylene.			

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass durch Zusatz von Chloralkaliden die Zersetzungsfähigkeit reducirbarer Metallsalzlösungen bei geeigneten Mischungsverhältnissen erheblich erhöht und die Anwendung von Säuren zur Verhinderung des Entstehens explosiver Acetylenmetallverbindungen vermieden werden kann.

288. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Zur Kenntniss des Dimethylanilinoxyds.

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wir haben uns nach der Entdeckung¹⁾ dieses so leicht durch Oxydation von Dimethylanilin zu erhaltenden Körpers mit seinem chemischen Charakter etwas näher vertraut zu machen gesucht und zu dem Ende zunächst sein Verhalten gegen schweflige Säure, gegen salpetrige Säure, gegen Jodmethyl und gegen Formaldehyd geprüft. Das Studium dieser vier Reactionen hat uns zu der Ueberzeugung gebracht, dass sie alle unter demselben Gesichtspunkt aufzufassen sind, dass nämlich alle im Sinne des Schemas:



verlaufen. Das als primäre Phase angenommene Additionsproduct war allerdings in keinem einzigen Falle isolirbar, die thatsächlich erhaltenen Substanzen sind vielmehr als Umwandlungsformen dieses hypothetischen Zwischengliedes zu betrachten.

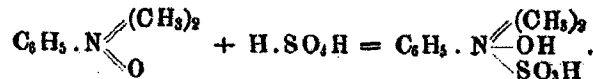
¹⁾ Diese Berichte 32, 342.

I.

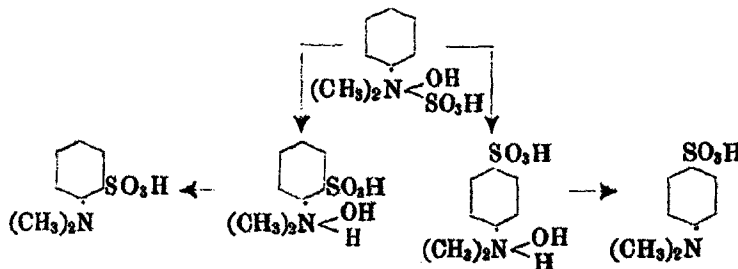
Schweflige Säure wirkt auf eine wässrige Lösung von Dimethylanilinoxid schon bei 0°, selbst bei starker Verdünnung, sehr rasch ein und zwar unter Bildung folgender Substanzen:

1. Dimethylanilin (etwa 22 pCt.),
2. Dimethylanilin-*o*-sulfosäure (etwa 60 pCt.),
3. Dimethylanilin-*p*-sulfosäure (» 20 »),
4. Dimethylamido-*o*-phenol (» 0.6 »),
5. Dimethylamido-*o*-phenolsulfosäure (?).

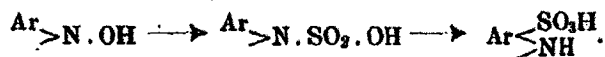
Wir sind der Ansicht, dass der Process mit der Anlagerung der Elemente der schwefligen Säure beginnt:



Die so erzeugte aromatische Sulfaminsäure — unbeständig wie die übrigen Vertreter dieser Körperklasse — erfährt alsbald eine Umwandlung in verschiedenem Sinn: ein Theil zerlegt sich in Dimethylanilin und Schwefelsäure, ein anderer isomerisirt sich zu Sulfonsäuren, indem der Schwefelsäurerest überwiegend in die *o*-Stellung des Benzolkerns, zum geringeren Betrag in die *p*-Stellung wandert; diese Sulfonsäuren zerfallen dann in ihre Anhydride und Wasser:



Soviel uns bekannt, vermag nach den vorliegenden Erfahrungen ¹⁾ schweflige Säure (wenigstens bei Einhaltung unserer Versuchsanordnung s. unten) nur Vertreter der Hydroxylaminklasse in Sulfonsäuren umzuwandeln; diese Sulfonsäuren entstehen durch Isomerisation primär erzeugter Sulfaminsäuren ²⁾:

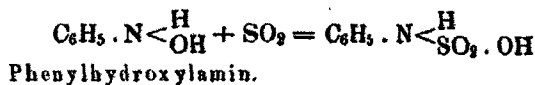
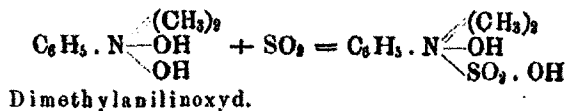


Die Wirkungsart der schwefligen Säure ist nach unserem Dafürhalten gegenüber dem Dimethylanilinoxid und gegenüber dem Phe-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1514.

²⁾ Diese Berichte 30, 2275 und 654.

nylhydroxylamin ¹⁾ von gleicher Art; das kommt besonders deutlich zum Ausdruck, wenn man die erste Phase der Reaction zwischen Schwefeldioxyd und Dimethylanilinoxyd in folgender Weise formulirt.



In beiden Fällen vertauscht alsdann die Sulfogruppe der zunächst erzeugten Sulfaminsäure ihren Platz mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns und zwar ausschliesslich (Phenylsulfaminsäure) oder ganz überwiegend (Dimethylanilinsulfaminsäure) mit dem orthoständigen ²⁾.

Sehr eigenthümlich ist die Bildung des vierten, oben namhaft gemachten Körpers, des dimethylirten *o*-Amidophenols — eigenthümlich wegen der Umstände, unter denen sie erfolgt. Die intramolekulare Sauerstoffverschiebung, welcher diese Substanz ihre Entstehung verdankt:



vollzieht sich beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine eiskalte, verdünnte Lösung des Dimethylanilinoxyds. Das ist auffällig, wenn man bedenkt, dass die gleiche Umlagerung durch wässrige Mineralsäuren (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht erzielt werden konnte, dass also die bei der Schwefeldioxyd-Reaction mitentstehende Schwefelsäure für den Isomerisationsprocess nicht — oder jedenfalls nicht allein — verantwortlich gemacht werden kann.

Wir kommen auf die Ursache dieser merkwürdigen Erscheinung ausführlich im Absatz V. zurück.

Die Menge des Dimethyl-*o*-amidophenols tritt übrigens gegenüber den andern drei Reactionsproducten vollständig in den Hintergrund; wir hätten dasselbe vermuthlich ganz übersehen, wären unsere Versuche nicht in so ansehnlichem Maassstabe ausgeführt worden.

Neben der genannten Base scheinen auch geringe Quantitäten einer Dimethylamidophenolsulfosäure aufzutreten.

¹⁾ Diese Berichte 80, 654 und Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforsch. Gesellsch. 1896, 176. Ferner: Bretschneider, Journ. prakt. Chem. 55, 286.

²⁾ Diese Berichte 30, 2275 u. 654.

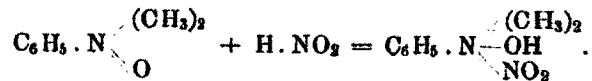
II.

Analog der schwefligen wirkt die salpetrige Säure auf Dimethylanilinoxyd ein. Sie erzeugt:

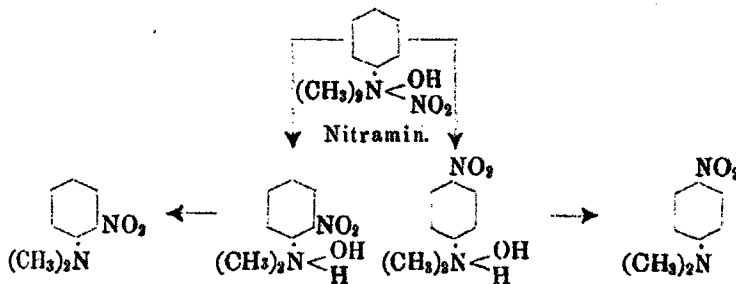
1. *p*-Nitrodimethylanilin (circa 55 pCt.),
2. *o*-Nitrodimethylanilin (» 55 »),
3. *p*-Nitrosodimethylanilin (kaum 1 pCt.),
4. Tetramethylbenzidin (» 1 »).

Drei von diesen Substanzen konnten durch directen Vergleich mit Typen unserer Sammlung identificirt werden, die vierte — bis vor Kurzem unbekannt — wurde dadurch als *o*-Nitrodimethylanilin agnosciert, dass wir sie noch auf einem zweiten, über ihre Natur keinen Zweifel lassenden Weg, nämlich durch Methylierung von *o*-Nitranilin darstellten. Zum Ueberfluss haben wir sie ferner zu dem bisher unbekanntem *o*-Amidodimethylanilin reducirt und dieses auf dem Umweg der Diazoverbindung in *o*-Oxydimethylanilin verwandelt¹⁾. Letzteres erwies sich identisch mit dem von Peter Griess aus *o*-Amidophenol durch Methylierung hergestellten Präparat.

Auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd besteht nach unserem Dafürhalten die erste Phase der Reaction in einem Anlagerungsprocess:



Dieses Nitramin isomerisirt sich dann — nach Art anderer Arylnitramine (Diazosäuren) — indem die Nitrogruppe zum Theil die *o*-, zum Theil die *p*-Stelle des Benzolkerns aufsucht:

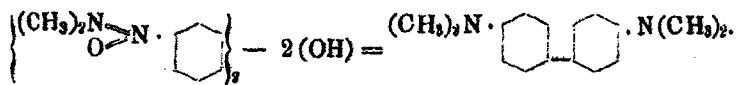


Bekanntlich lagert sich auch Phenylnitramin (Diazobenzolsäure) äusserst leicht — schon durch Belichtung²⁾ — in *o*- und in *p*-Nitranilin um.

¹⁾ Vergl. darüber die folgende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 27, 361 und 364.

Der eben geschilderte Additionsvorgang stellt die Hauptreaction dar, welche sich zwischen Dimethylanilinoxyd und salpetriger Säure abspielt; nebenher findet in verschwindendem Maass auch eine Reduction des Oxyds statt. Dieselbe führt theils zur Bildung von Dimethylanilin bezw. *p*-Nitrosodimethylanilin, theils aber — was bemerkenswerth ist — zur Bildung von Tetramethylbenzidin:



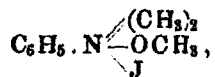
Das Benzidinderivat wurde mit einem auf gewöhnlichem Wege dargestellten Controllpräparat identificirt.

III.

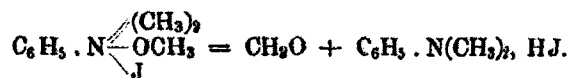
Aus der Wechselwirkung zwischen Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl gehen hervor:

1. Dimethylanilin und sein Jodhydrat,
2. Trimethylphenylammoniumjodid,
3. Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{J}_3$,
4. Formaldehyd.

Des primären Einwirkungsproducts — als solches betrachten wir das Phenyl dimethyloxymethylammoniumjodid,



habhaft zu werden, ist uns auch in diesem Fall nicht gelungen; dasselbe scheint ausserordentlich geschwind in Formaldehyd und jodwasserstoffsäures Dimethylanilin zu zerfallen:



Schon wenige Minuten, nachdem man Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl (ohne Lösungsmittel) vermischt hat, macht sich der Aldehyd durch seinen stechenden Geruch in unverkennbarer Weise bemerkbar. Um ihn abzuschneiden, braucht man den wässrigen Extract des Reactionsproductes nur mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin zu versetzen; das für den Formaldehyd charakteristische ¹⁾ Hydrazon,

¹⁾ Diese Berichte 32, 1807.

$\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, scheidet sich alsdann in glänzend krystallinischen, gelben Flocken ab¹⁾).

Das neben Formaldehyd aus dem hypothetischen quaternären Salz $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{J} \end{array}$ erzeugte Dimethylaniliniodhydrat wird — wie

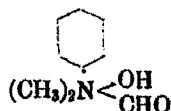
wir durch besondere Versuche feststellten — durch noch unverändertes Dimethylanilinoxid sehr rasch unter Bildung freien Jods zerlegt, welches sich seinerseits — auch dies wurde durch einen Parallelversuch erhärtet — mit Dimethylanilinoxid zu dem prächtig krystallisirenden Sesquijodid,



vereinigt. Selbstverständlich entsteht zugleich Dimethylanilin, das man zum Theil als solches, zum Theil als jodwasserstoffsaurer Salz, zum Theil als quaternäres Jodmethylat vorfindet. Ein Theil der tertiären Base entsteht jedenfalls durch die Wirkung des Formaldehyds auf Dimethylanilinoxid (vergl. den folgenden Absatz).

IV.

Die Reaction zwischen Dimethylanilinoxid und Formaldehyd schliesst sich den bereits besprochenen insofern an, als auch hier nach unserer Meinung die erste Phase in einem Anlagerungsprocess besteht, dessen Product



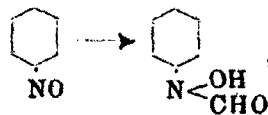
freilich nicht isolirt werden konnte; vielleicht kann man aus gewissen, im experimentellen Theil zu erwähnenden Farbreactionen vermuthungs-

¹⁾ Es scheint eine Eigenthümlichkeit der mit dem pentavalenten Stickstoffatom verbundenen Methoxylgruppe zu sein, dass sie sich leicht in Formaldehyd und Wasserstoff spaltet; ich habe mit Herrn Grob auf dem Gebiet der gemischten Azoverbindungen schon vor längerer Zeit eine analoge Beobachtung gemacht. Wir fanden, dass ein *o*-Methylester vom Formeltypus $\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \cdot \text{OCH}_3 \end{array}$ durch kurzes Aufkochen mit Wasser, ja sogar schon bei längerem Liegen in trockenem Zustand in Formaldehyd und $\text{OH} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{N} \end{array}$ zerfällt. Wir gedenken, später darüber im Zusammenhang mit Anderem Bericht zu erstaten.

Nach Dunstan und Goulding (Chem. Centralbl. 1899, I, 875) lässt sich auch die Base $\text{HO} \begin{array}{l} \text{N(CH}_3\text{)}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ in Trimethylamin, Formaldehyd und Wasser zerlegen. Beiläufig bemerkt, hatten wir unsere Beobachtungen über die Entstehung von Formaldehyd aus Dimethylanilinoxid und Jodmethyl schon mehrere Monate vor dem Erscheinen der Dunstan-Goulding'schen Arbeit gemacht.

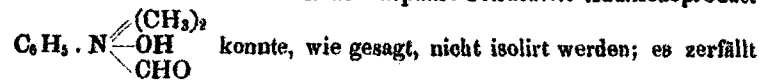
Bamberger.

weise auf seine Gegenwart schliessen. Dass die in Verbindung mit dem Benzolkern befindliche Nitrosogruppe sich mit Formaldehyd zu einem Formylhydroxylamin vereinigen kann:



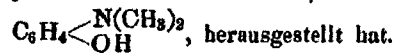
wird übrigens später am Beispiel des Nitrosobenzols bewiesen werden.

Das von uns als erste Reactionsphase betrachtete Additionsproduct



in Ameisensäure und Dimethylanilin, von welchem — wenn der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wird — 92 pCt. der berechneten Menge abgeschieden werden können, während bei höherer Versuchstemperatur (etwa 80°) die Ausbeute in Folge von Farbstoffbildung auf 65 pCt. herabsinkt.

Diese Zahlen weisen ein geringes Deficit auf; wir überzeugten uns, dass dasselbe auf die Entstehung geringer Meugen eines Nebenproducts zurückzuführen ist, welches sich als Dimethyl-*o*-amidophenol,



V.

Das Auftreten dieses Isomeren des Dimethylanilinoxyds erscheint uns wegen der Umstände, unter welchen es constatirt wurde, sehr beachtenswerth. Wir sind demselben bisher zwei Mal begegnet: als wir das Oxyd der Einwirkung der schwefligen Säure¹⁾, und dann wieder, als wir es der Einwirkung des Formaldehyds unterwarfen. In beiden Fällen vollzieht sich die Umlagerung:



gewissermaassen nur beiläufig, indem sie die jedesmalige Hauptreaction als quantitativ gänzlich zurücktretende Nebenerscheinung begleitet. Es kann kein Zweifel sein, dass beide Vorgänge in einem ursächlichen Zusammenhang mit einander stehen. Wir halten es für wahrscheinlich, dass der jedesmalige Hauptprocess die in der Translocation des Sauerstoffatoms bestehende Umlagerung als auslösender Reiz herbeiführt. Die offenbar energiereiche Molekel des Dimethylanilinoxyds wird

¹⁾ s. oben.

durch gewisse Anstöße veranlasst, unter theilweiser Abgabe ihres Energieinhalts ihre Atome zu dem stabileren Verband umzuordnen, wie er im isomeren Dimethylamidophenol vorliegt. Ein derartiger Anstoß ist z. B. die molekulare Erschütterung, in welche die Dimethylanilinoxydmolekel geräth, wenn sie durch Schwefeldioxyd in Dimethylanilin und dessen Sulfosäuren umgewandelt wird oder wenn sie eine Reduction durch Formaldehyd erfährt.

Dass nicht jedem beliebigen chemischen Proceß, dem man das Dimethylanilinoxyd unterwirft, eine derartig auslösende Wirkung zukommt, geht aus der Thatsache hervor, dass — wenn die Reduction des Oxyds durch Zinn und Salzsäure oder durch Zink und Natronlauge bewerkstelligt wird — Dimethyl-*o*-amidophenol nicht accessorisch entsteht¹⁾.

Man weiss aus den Untersuchungen von Skraup²⁾, dass sich Maleinsäure in Fumarsäure umlagert, wenn Reactionen gewisser Art (z. B. diejenige zwischen Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff) in einer wässrigen Maleinsäurelösung vor sich gehen. Wir sind der Ansicht, dass die von uns beobachtete Isomerisation des Dimethylanilinoxyds ein analoges Phänomen darstellt.

VI.

Ein Vergleich des Dimethylanilins mit seinem Oxyd ergibt tiefgehende Unterschiede. Das erstere besteht in wässriger Lösung nur als solches, nicht als quaternäre Ammoniumbase $[C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2H]OH$, eine Lösung des Oxyds dagegen enthält nachweislich die Ionen des Phenyl-dimethyloxyammoniumhydroxyds $[C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH]OH$, obwohl nur in ziemlich geringer Menge.

Das Dimethylanilin ist durch die ausserordentliche Reactionsfähigkeit seines »paraständigen« Wasserstoffatoms gekennzeichnet; dieser Eigenschaft verdankt es bekanntlich die mannigfaltige Ver-

¹⁾ Nach Versuchen von Herrn Paul Leyden. Bei Reduction von 20 g salzsaurem Dimethylanilinoxyd mit Zinn und Salzsäure liessen sich dem quantitativ erzeugten Dimethylanilin durch Natronlauge Spuren eines sauren, nach Kresol riechenden Körpers entziehen, der kein Dimethyl-*o*-amidophenol war.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 1891, 107. Skraup vergleicht die Erscheinung mit derjenigen der Resonanz oder auch der Influenz. Nach Skraup »entstehen bei manchen chemischen Processen Schwingungen, die im Stande sind, in andern (im gewöhnlichen Sinn chemisch unbetheiligten) Molekülen wieder Schwingungen zu erzeugen, welche dann — sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, — eine totale Aenderung in der Structur herbeiführen«.

In unserem Fall gehen die auslösenden Schwingungen von Molekeln derselben Substanz aus.

wendung zu Condensationsproducten verschiedenster Art (Farbstoffen etc.). Dem Dimethylanilinoxid fehlt diese Eigenthümlichkeit, denn:

1. es lässt sich mit Diazoniumsalzen nicht zu Azofarbstoffen combiniren;
2. es liefert unter der Einwirkung von Formaldehyd kein Analogon des Tetramethyldiamidodiphenylmethans;
3. es verwandelt sich, gemeinsam mit *p*-Amidophenol, *p*-Phenylen-diamin, *p*-Amidodimethylanilin etc. oxydirt, nicht in Farbstoffe der Indaminklasse;
4. es erzeugt beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink kein Grün;
5. es ist durch Phosgen nicht in einen violetten Farbstoff überführbar.

Es ist — kurz gesagt — als solches¹⁾ überhaupt nicht zur Farbstoffbildung befähigt. Diese Behauptungen gründen sich auf Parallelversuche, welche mit dem Dimethylanilin und seinem Oxyd unter den gleichen Bedingungen angestellt wurden.

Der Angriffspunkt, welchen die auf das Oxyd einwirkenden Agentien wählen, liegt nicht im Benzolkern, sondern in der Stickstoff-Sauerstoff-Bindung der Seitenkette.

Als Facit einer vergleichenden Betrachtung ergibt sich, dass das Dimethylanilinoxid im Gegensatz zu seiner Stammsubstanz nicht den Charakter (tertiärer) aromatischer Basen besitzt. Es ist viel eher den aliphatischen Aminen und insbesondere, soweit man bisher entscheiden kann, den (freilich noch nicht hinlänglich studirten) Trialkylaminooxyden der Fettreihe an die Seite zu stellen. Sein eigenthümliches Gepräge aber erhält es durch die ausgesprochene Fähigkeit zu intramolekularen Atomverschiebungen, durch welche es sich von den Fettaminen wesentlich unterscheidet.

Experimenteller Theil.

Wir geben zunächst einen Nachtrag zu unserer ersten Mittheilung, welcher sich auf die

Darstellung des Dimethylanilinoxids und seines Chlorhydrats

bezieht. Nach der früher gegebenen Vorschrift²⁾ dauert es bisweilen lange, bis das salzsaure Salz völlig erstarrt. Man kann den

¹⁾ Die Thatsache, dass sich Dimethylanilinoxid mit Benzaldehyd zu Malachitgrün vereinigt (diese Berichte 32, 346), widerspricht obiger Behauptung nicht, denn die Farbstoffbildung erfolgt so langsam und quantitativ so unbefriedigend, dass sie die Annahme einer zunächst erfolgenden Reduction des Oxyds zu Dimethylanilin nicht nur zulässt, sondern sogar wahrscheinlich macht.

²⁾ Diese Berichte 32, 349.

Krystallisationsprocess, wie wir inzwischen fanden, erheblich beschleunigen, indem man die auf dem Wasserbade stark eingedampfte¹⁾, noch überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung im luftverdünnten Raum (unter Durchsaugen eines schwachen Luftstroms) bei etwa 80° von den letzten Antheilen Wasser befreit. Sobald eine dem Destillirkolben entnommene Probe gänzlich erstarrt, vermischt man den noch warmen Gefässinhalt mit dem etwa gleichen Volumen heissem, absolutem Alkohol und entleert in ein Becherglas. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat sehr rasch in weissen, seideglänzenden Nadeln. Weitere Mengen sind aus dem Filtrat durch Aetherzusatz zu erhalten.

Auch das Verfahren zur Darstellung des Dimethylanilinoxyds²⁾ lässt sich abkürzen, indem man die Lösung des im Mörser mit feuchtem Silberoxyd verriebenen und vom Chlorsilber getrennten, salzsauren Salzes auf dem Wasserbad bei mässiger Wärme bis zur Syrupconsistenz einengt. Der in früher angegebener Weise mittels Alkoholäther gereinigte Rückstand pflegt, nachdem er durch gelindes Erwärmen von den letzten Antheilen des Lösungsmittels befreit ist, nach kurzem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure zu langen, weissen Nadeln zu erstarren — besonders schnell, wenn für niedrigere Temperatur Sorge getragen wird.

Dimethylanilinoxyd und schweflige Säure.

In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 42 g Dimethylanilinoxyd in 300 g Wasser wurde ein Strom von Schwefeldioxyd geleitet. Das eintretende Gas scheidet sofort ein grünliches, nach Dimethylanilin riechendes Oel aus, welches allmählich wieder in Lösung geht. Nach der Sättigung ist die Lösung klar und von tief olivgrüner Farbe; sie wurde gut verkorkt zwei Tage stehen gelassen; alsdann ist sie rein grün.

Nach Zugabe von 20 ccm doppelt normaler Schwefelsäure destillirte man sie unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxyd so lange ab, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden war. (Destillat I.) Die rückständige Flüssigkeit wurde darauf mit Aetzbaryt alkalisirt und durch einen Dampfstrom von Dimethylanilin und Dimethyl-*o*-amidophenol befreit. Sobald eine Probe des Condensats sich auf Zusatz von Ferrichlorid nicht mehr violetroth färbte, wurde der Dampfstrom abgestellt. (Destillat II.)

¹⁾ Man braucht das Pikrat, um es in Chlorhydrat zu verwandeln, nicht einmal mit concentrirter Salzsäure zu erwärmen; es genügt, wenn beide in der Kälte einige Zeit mit einander digerirt werden.

²⁾ *ibid.* S. 348.

In die im Kolben hinterbleibende Lösung leitete man, nachdem sie mit den kochenden, wässrigen Extracten des abfiltrirten Baryumsulfats vereinigt war, bei Siedetemperatur Kohlensäure ein; das Filtrat des abgeschiedenen Baryumcarbonats wurde darauf zur Trockne eingedampft und im Luftbad bis zur Gewichtsconstanz auf 135–140° erhitzt. Die staubtrocknen Baryumsalze — ein schwach graues Pulver im Gewicht von 50 g darstellend — extrahirte man alsdann zwei Mal mit je 200 ccm kochendem Alkohol. Dabei blieben 15 g ungelöst (Salz I); der alkoholische Auszug, durch Destillation vom Lösungsmittel befreit, hinterliess 35 g Trockensubstanz (Salz II).

Dimethylanilin

befand sich in den Destillaten I und II; letzteres enthielt ausserdem das Dimethyl-*o*-amidophenol. Zur Abtrennung desselben wurde der Aetherextract des Destillats II wiederholt mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt; dieselbe nahm das Phenol auf und sei als »Lauge A« bezeichnet. Nach dieser Behandlungsweise enthielten die beiden Destillate lediglich Dimethylanilin, welches in bekannter Weise isolirt wurde. Es wurde sowohl als solches wie in Form des schön krystallisirenden Jodmethylats (Dissociationspunkt 223–229°) identificirt. Seine Menge betrug 9.2 g.

Dimethylanilin-p-sulfonsäure.

Die wässrige, von geringen Mengen Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung von Salz I wurde siedend mit 2.74 g concentrirter Schwefelsäure und 30 g Wasser versetzt, vom Baryumsulfat (das man noch für sich mit kochendem Wasser extrahirte) befreit und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, kurze Zeit mit siedendem Alkohol behandelt, hinterliess, nachdem er wiederholt mit Alkohol gewaschen war, 5.2 g weisse, schimmernde Blättchen, welche aus fast reiner *p*-Dimethylanilinsulfonsäure bestanden. Das alkoholische Filtrat setzte bei theilweisem Eindunsten weitere 3.2 g der nämlichen Substanz ab. Die letzten Mutterlaugen hinterliessen einen syrupösen Rückstand (2.5 g), aus welchem bei längerem Stehen sehr wenig feine Nadelchen der Orthodimethylanilinsulfonsäure (s. unten) auskrystallisirten; der von derselben abgesaugte, allmählich erstarrende Syrup bestand aus einem Gemisch der beiden Isomeren.

Um die aus Salz I dargestellte *p*-Säure in analysenreinen Zustand überzuführen, genügte es, sie aus wenig kochendem Wasser umzukrystallisiren. Sie erschien in stark glänzenden, undurchsichtigen, compacten Prismen von triklinem Habitus, welche — in ein Bad von 175° getaucht — constant und scharf unter Aufschäumen bei 270–271° schmolzen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, löste sie sich leicht in kochendem auf; Alkohol löst äusserst wenig, Eisessig leicht; auf

Zusatz von Aether fällt sie wieder aus. Säuren und Alkalien nehmen sie spielend auf. Die Zusammensetzung der lufttrocknen Krystalle entspricht der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ \text{SO}_3H \end{matrix} + H_2O$.

0.8721 g Sbst.: 0.0318 g Verlust bei 135°.

H₂O. Ber. 8.21. Gef. 8.41.

I. 0.2167 g der auf 135° bis zur Gewichtconstanz getr. Sbst. gaben 0.2541 g BaSO₄.

II. 0.1436 g der wasserfreien Sbst. gaben 8.8 ccm N (727 mm, 17°).

C₈H₁₁NSO₃. Ber. S 15.92, N 6.92.

Gef. » 16.07, » 6.83.

Die wässrige, mit Natriumacetat versetzte Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat sofort bordeauxroth; ohne Acetatzusatz tritt die Röthung erst bei längerem Stehen ein. Diazobenzolchlorid wirkt — wenigstens innerhalb kurzer Zeit — nicht merkbar ein.

Wir haben die Eigenschaften unserer Säure genau beschrieben, weil sie mit den Literaturangaben¹⁾, welche über die *p*-Sulfosäure des Dimethylanilins vorliegen, nicht ganz übereinstimmen; diese Bemerkung gilt für den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Wasser. Herr Prof. Armstrong setzte uns durch liebenswürdige Uebersendung eines Präparats von *p*-dimethylanilinsulfosaurem Natrium in den Stand, die Identität unserer Säure mit der auf anderem Wege dargestellten durch directen Vergleich mit unanfechtbarer Sicherheit festzustellen. Die oben gemachten Angaben treffen somit auch für Präparate anderer Provenienz zu.

Hr. Prof. Grubenmann hatte die Güte festzustellen, dass unser Product beim Vergleich mit einem in Armstrong's Laboratorium hergestellten auch in krystallographischer Beziehung keine Unterschiede erkennen liess.

Dimethylanilin-o-sulfonsäure.

Die concentrirte wässrige Lösung des als Salz II bezeichneten Rückstandes, von sehr geringen Mengen eines braunen Zersetzungsproductes abfiltrirt, wurde durch Zusatz von Schwefelsäure — man

¹⁾ Michaelis-Godchaux, diese Ber. 27, 556 und de Brereton-Evans (Studies on the chemistry of Nitrogen, London 1897, p. 12) geben den Schmelzpunkt zu 257° resp. 257—258° an. Evans bezeichnet die Säure als »fast unlöslich in kaltem Wasser«, was nicht zutreffend ist — auch nicht für ein von ihm hergestelltes Präparat.

Die wässrige Lösung der Metasulfonsäure des Dimethylanilins färbt sich auf Zusatz von *p*-Nitrodiazobenzolnitrat (auch ohne Natriumacetat) sofort fuchsinroth, und nach wenigen Secunden beginnt die Farbsäure sich in prächtig bronzeglänzenden, grüngoldig schimmernden Kryställchen auszuscheiden.

gab so viel hinzu, dass sie eben vorwältete — vom Baryum befreit und auf dem Wasserbad vollständig eingedampft. Der Trockenrückstand erwies sich, als er einer systematisch durchgeführten, fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde, als nahezu einheitlich; alle einzelnen Anschüsse zeigten den auch bei fortgesetzter Krystallisation aus wenig heissem, verdünntem Alkohol sich nicht mehr ändernden Schmelzpunkt von 229—230° und bestanden aus reiner Dimethylanilin-*o* sulfonsäure.

Die allerletzten alkoholischen Mutterlaugen hinterliessen eine Säure, deren wässrige Lösung sich auf Zusatz von Eisenchlorid sehr intensiv blaviolett färbte, beim Erwärmen aber keinen Chinongeruch erkennen liess; der Träger dieser Reaction liess sich indess der Lösung durch Aether nicht entziehen; gleichgültig, ob dieselbe überschüssige Aetzlauge, Mineralsäure oder Natriumbicarbonat enthielt, er blieb in allen Fällen in der wässrigen Flüssigkeit zurück. Wir konnten dieses anscheinend in sehr geringer Menge vorliegende Reactionsproduct nicht in Substanz isoliren; vermuthlich liegt eine Sulfonsäure des unten beschriebenen Dimethyl *o*-amidophenols vor.

Zum Zweck der Analyse wurde das nach obiger Vorschrift erhaltene orthosulfurirte Dimethylanilin aus sehr wenig Wasser umkrystallisirt; es scheidet sich in glasglänzenden, krystallwasserhaltigen, flachen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt wir bei 229—230° beobachteten (beginnes des Sintern bei 226°), während de Brereton-Evans¹⁾ denselben zu 225° angiebt. In Wasser ist die Säure schon in der Kälte leicht löslich, desgleichen in Alkohol. Natriumacetat und *p*-Nitrodiazobenzol-salz erzeugen in der wässrigen Lösung eine ziemlich schwache, orangebraune Färbung, nach wenigen Minuten Trübung. Die Eigenschaften unseres Präparats, auch seine Zusammensetzung — der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ \diagdown \\ SO_3H \end{matrix}$, H_2O entsprechend — stimmen mit den über *o*-Dimethylanilinsulfosäure vorliegenden Literaturangaben überein. Diese Bemerkung gilt auch, wie Hr. Prof. Grubenmann gütigst feststellte, in krystallographischer Beziehung²⁾.

I. 0.8121 g Sbt. (verloren $\frac{1}{2}$ auf 135° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt —): 0.0686 g H_2O .

($C_8H_{11}NSO_3 \cdot H_2O$). Ber. H_2O 8.21. Gef. H_2O 8.44.

II. 0.1314 g entwässerter Substanz: 8.1 ccm N (18°, 732 mm).

III. 0.2779 g entwässerter Substanz: 0.8233 g $BaSO_4$.

$C_8H_{11}NSO_3$. Ber. N 6.92, S 15.92.

Gef. » 6.86, » 16.00.

¹⁾ Studies on the chemistry of Nitrogen, London 1897, S. 38.

²⁾ Hr. Prof. Grubenmann hat derselben hinzuzufügen, dass die Auslöschungsschiefe auf (0.10) 20.5° beträgt.

Dimethyl-o-amidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ OH \end{matrix}$

Die als Lauge A bezeichnete Flüssigkeit (s. oben unter der Ueberschrift »Dimethylunilin«) enthält das Natriumsalz des dimethylirten Amidophenols; sie wurde angesäuert, dann mit Natriumbicarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand des letzteren (0.25 g) bestand aus farblosen, glasglänzenden, compacten Prismen, welche sich in Wasser ziemlich wenig, spielend sowohl in Mineralsäuren wie in Aetzlaugen lösten und aus diesen Lösungen durch Ammoniak bezw. Essigsäure wieder gefällt wurden. Alle organischen Solventien, Petroläther nicht ausgenommen, nehmen die Substanz leicht auf; sie wurde aus sehr wenig des letztgenannten Lösungsmittels umkrystallisirt und zeigte alsdann den auch dem Rohproduct zukommenden Schmelzpunkt von 44.5—45°. Alle die genannten Eigenschaften, auch die rothe Färbung, welche Eisenchlorid hervorruft, entsprechen durchaus der Beschreibung, welche Peter Griess¹⁾ vom dimethylirten Orthoamidophenol gegeben hat.

Analyse:

- I. 0.1559 g Sbst.: 0.3997 CO₂, 0.1145 H₂O.
 II. 0.1753 g Sbst.: 17 ccm N (20.5°, 712 mm).

$C_8H_{11}NO$. Ber. C 70.07, H 8.08, N 10.22.
 Gef. » 69.92, » 8.16, » 10.35.

Der Sicherheit halber haben wir das dimethylirte Orthoamidophenol nach Griess' Vorschrift aus *o*-Amidophenol hergestellt und mit unserm Präparat direct verglichen: es ergab sich völlige Identität. Wir haben den Griess'schen Angaben über die Base Folgendes hinzuzufügen:

1. Sie ist in kochendem Wasser durchaus nicht unbedeutend und selbst in kaltem recht merkbar löslich, sodass das kalte, wässrige Filtrat nicht zu vernachlässigende Substanzmengen enthält, welche wir mittels Aether extrahirten.
2. Sie besitzt einen sehr penetranten, an Theer erinnernden Geruch.
3. Sie ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, eine Eigenschaft, die zur Reindarstellung benutzt werden kann.
4. In Wasser gelöst resp. suspendirt, färbt sie sich durch Eisenchlorid roth; beim Kochen nimmt die Farbe einen schmutzigen Ton an und es scheiden sich dunkle Flocken ab.

In Acetonlösung ist die Eisenfärbung noch intensiver, doch vermeide man einen Ueberschuss des Reagens, da sonst Umschlag in Braun eintritt.

¹⁾ Diese Berichte 13, 249.

Dimethylanilinoxyd und salpetrige Säure.

Zu 450 ccm Wasser, in welchem sich 45 g Dimethylanilinoxyd (1 Mol.) und 25 g Salzsäure (2 Mol.) befanden und welche durch eine Turbine in andauernder, heftiger Bewegung erhalten wurden, tropfte bei einer Temperatur von etwa 0° die Auflösung von 23.5 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 75 ccm Wasser. Die Flüssigkeit färbte sich zunächst gelb, trübte sich alsbald und setzte dann feine, voluminöse, gelbe Nüdelchen ab. Nach Hinzufügung sämtlichen Nitrits blieb sie noch zwei Stunden in Eiswasser stehen und wurde dann abgesaugt. Filterinhalt = I.

Die rothbraune Mutterlauge wurde ausgeäthert, nachdem die darin enthaltene Säure ein wenig abgestumpft war; um die Extraction vollständig zu machen, musste sie sehr häufig wiederholt werden. Der mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Aether hinterliess, nachdem er unter Anwendung einer langen Glasperlencolonne¹⁾ entfernt war, ein orangerotes Oel (II).

Darauf wurde die hinterbleibende wässrige Lösung alkalisirt und ebenfalls ausgeäthert. Der Rückstand der getrockneten Aetherschicht, nur 1.6 g betragend, bestand, wie die mikroskopische Betrachtung lehrte, aus einem Gemisch zweier Substanzen, deren Trennung sich durch kochenden Methylalkohol bewerkstelligen liess; man filtrirte heiss ab und behielt bräunlich gelbe Krystalle (III) auf dem Filter, während die tiefgrüne Mutterlauge (welche nach einigem Stehen noch ein wenig durch Filtration zu entfernende Substanz ausschied), auf ein geringes Volumen eingeeengt, beim Erkalten kleine, grüne Blättchen absonderte (IV).

p-Nitrodimethylanilin.

Die im Dampfschrank getrocknete Substanz I, im Gewicht von 21.5 g, stellt, wie ihr Schmelzpunkt von 161° zeigt, fast reines *p*-Nitrodimethylanilin dar. Einmal aus Benzol umkrystallisirt, besass sie den constanten Schmelzpunkt von 162.5° und alle übrigen, jenem Nitrokörper zukommenden Eigenschaften. Hellgelbe, stark lichtbrechende, violett leuchtende Nadeln, sehr schwer mit Dampf flüchtig und, mit Zink und Salzsäure erwärmt, eine Lösung liefernd, welche die typischen Farbreactionen des Dimethyl-*p*-phenylendiamins zeigt (Methylenblau, Indamin, Safranin). Analyse:

0.1688 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

0.1194 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 725 mm).

C₈H₄(NO₂) · N(CH₃)₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.87.

Gef. » 57.37, » 6.03, » 17.19.

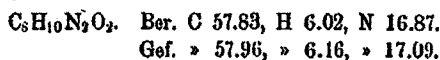
¹⁾ Orthonitrodimethylanilin ist mit Aetherdampf nicht unbeträchtlich flüchtig.

o-Nitrodimethylanilin.

Das als II bezeichnete orangerothe Oel — 30 g betragend — besteht ganz überwiegend aus *o*-Nitrodimethylanilin; die demselben beige-mengten 4–5 g der Paraverbindung lassen sich mittels eines Dampfstroms abtrennen, da letztere, wie ein besonderer Versuch lehrte, etwa 8.5 Mal so langsam mit Wasserdampf flüchtig ist wie das Isomere. Wenn man die Destillation rechtzeitig unterbricht, befindet sich im Condensat fast nur Orthonitrodimethylanilin; um dasselbe vollends zu reinigen, löst man es in wenig absolutem Alkohol und viel trockenem Aether und leitet wasserfreies Salzsäuregas ein; die geringe Beimengung des Parakörpers bleibt in Lösung, während das Orthosalz in glänzenden, weissen Nadeln ausfällt. Für Analysenzwecke wurde letzteres nochmals aus Alkohol-Aether bis zur Schmelzpunktsconstanz umkrystallisirt. Sollte das Salz etwas röthlich gefärbt sein, so koche man die alkoholische Lösung mit wenig Thierkohle auf.

Die aus dem reinen Chlorhydrat durch Sodalösung in Freiheit gesetzte Base wurde in ätherischer Lösung getrocknet und analysirt:

- I. 0.1332 g Subst.: 0.2831 g CO₂, 0.0739 g H₂O,
 II. 0.1276 g Subst.: 19.2 ccm N (17°, 733 mm).



Orthonitrodimethylanilin war zur Zeit der hier beschriebenen Versuche unbekannt; wir stellten daher die Identität unseres Reactionsproductes mit der genannten Base dadurch fest, dass wir die nämliche Substanz durch Methylierung des Orthonitranilins bereiteten (vergl. den Anhang). Inzwischen ist der gleiche Körper von Friedländer auf anderem Wege erhalten und in den Monatsheften für Chemie¹⁾ beschrieben worden.

Wir fügen seinen Angaben Folgendes hinzu:

Orthonitrodimethylanilin stellt ein leichtbewegliches, orangegelbes Oel von starkem, eigenartigem Geruch dar, welches unter einem Druck von 30–33 mm bei 151–153° siedet und, auf etwa –20° abgekühlt, zu gelbrothen Krystallen zu erstarren beginnt, die sich, aus dem Kältebad herausgenommen, sofort wieder verflüssigen. In Wasser ist es mässig leicht, in allen organischen Solventien spielend löslich, mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. Ueberschüssige Mineralsäuren nehmen es unter vollständiger Entfärbung auf.

Das Chlorhydrat, C₈H₁₀ $\left\langle \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ NO_2 \end{array} \right\rangle$ HCl, bildet schneeweisse, glasglänzende Nadeln, welche — in ein Bad von 160° getaucht — den scharfen Dissociationspunkt von 173–174° zeigen.

¹⁾ Monatsh. f. Chemie 1898, 635.

Es ist in Wasser — in Folge theilweisen Zerfalls mit orange-gelber Farbe — leicht löslich, ebenso in Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Das frisch abgesaugte Salz färbt sich — eine Folge der durch die Luftfeuchtigkeit bewirkten Dissociation — leicht gelb; im Exsiccator über Schwefelsäure verschwindet die Färbung allmählich. Analyse:

I. 0.1187 g Sbst.: 0.0834 g AgCl.

II. 0.1187 g Sbst.: 0.2054 g CO₂, 0.0621 g H₂O.

C₈H₁₁N₂O₂Cl. Ber. C 47.41, H 5.72, Cl 17.47.

Gef. » 47.19, » 5.81, » 17.37.

Tetramethylbenzidin, (CH₃)₂N · C₆H₄ · C₆H₄ · N(CH₃)₂.

Die als III bezeichneten Krystalle liessen sich durch kurzes Aufkochen ihrer Ligroinlösung mit Thierkohle — dieselbe absorbiert auch etwas von der Substanz selbst — fast ganz entfärben. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol, dann aus Benzol-Ligroin verwandelten sie sich in weisse, glänzende Nadeln, deren bei 193.5° liegender Schmelzpunkt allerdings in Folge von Substanzmangel nicht auf scharfe Constanz geprüft werden konnte. Er hätte sich jedenfalls bei weiterer Reinigung nur mehr unwesentlich geändert. Die Krystalle sind äusserst schwer in Methyl- und Aethyl-Alkohol selbst bei Siedetemperatur löslich, schwierig in kochendem Ligroin, leicht in heissem Benzol. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung — für beide standen nur 0.25 g Substanz zur Verfügung — führten zur Formel C₁₆H₂₀N₂:

0.1002 g Sbst.: 0.2936 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

0.0762 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 733.5 mm).

C₁₆H₂₀N₂. Ber. C 80.00, H 8.34, N 11.66.

Gef. » 79.91, » 8.47, » 11.58.

Kryoskopische Mol.-Gewichtsbestimmung. Benzol K 50.

0.1203 g Sbst.: 12.35 g Benzol, 0.212° Depression.

C₁₆H₂₀N₂. Mol.-Gew. Ber. 240. Gef. 229.8.

Setzt man zur salzsauren Lösung der Krystalle — sie lösen sich in verdünnten Mineralsäuren leicht auf — Nitrit, so färben sie sich gelbroth und auf Zusatz von Natronlauge fallen grüne Flocken aus, deren Farbe sehr bald in Braungelb umschlägt. Eisenchlorid färbt die in überschüssiger Salzsäure aufgenommene Base orangeroth. Die eisessigsäure Lösung wird auf Zusatz von wenig Bleidioxyd intensiv grün, desgleichen die Acetonlösung durch Hinzufügen von Ferrichlorid. Dieses Grün schlägt durch Wasser in Gelbbraun um.

Alle diese Eigenschaften sowie die Resultate der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung beweisen, dass der aus Dimethylanilinoxyd und salpetriger Säure erzeugte Körper Tetramethylbenzidin ist; ein directer, nach verschiedenen Richtungen durchgeführter Vergleich

unserer Substanz mit einem nach Lauth's Vorschrift¹⁾ dargestellten Controllpräparat stellte die Identität ausser jeden Zweifel. Die erstere konnte — wie gesagt — wegen Substanzmangel nicht bis zur Schmelzpunktsconstanz umkrystallisirt werden; im gleichen Bade schmolz sie bei 193.5°, das Lauth'sche Product bei 195°, die Mischung beider bei 194.5°.

p-Nitrosodimethylanilin.

Die Krystalle IV — 0.5 g — krystallisirten aus mit Petroläther versetzter Benzollösung in grünen Blättern, welche sich durch ihren bei 85° liegenden Schmelzpunkt sowie ihre sonstigen Eigenschaften als die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz charakterisirten.

Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl.

1.3 g²⁾ des ersteren wurden mit 5 ccm absolutem Alkohol und 1.4 g Jodmethyl übergossen. Schon nach kurzem Stehen war Formaldehyd deutlich zu riechen. Nach etwa 2 Tagen zeigte sich die Flüssigkeit von glänzenden weissen Blättchen durchsetzt, deren Menge sich bei Zusatz von 75 ccm trockenem Aether erheblich vermehrte. Die auf einem Filter gesammelte feste Ausscheidung (A) im Gewicht von 0.9 g bestand aus einem Gemisch von Phenyltrimethylammoniumjodid und Dimethylanilinoxydseesquijodid, welche sich durch Chloroform, dem wenig Aether beigefügt war, trennen liessen. Das quaternäre Salz — darin unlöslich — blieb, mit etwas Aether gewaschen, in Form weisser, glänzender Blättchen vom Dissociationspunkt 228—229° zurück.

0.1370 g Sbst.: 0.1218 g AgJ.

0.1056 g Sbst.: 0.0938 g AgJ.

$(C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3)J$. Ber. J 48.24. Gef. J 48.02, 48.00.

Aus dem Filtrat des Jodides liess sich das Jodadditionsproduct durch hinreichende Mengen Aether in braunen Blättchen abscheiden, welche, durch Umlösen aus einem Gemisch von Chloroform und Aether gereinigt, in herrlichen, permanganatähnlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 101° erhalten werden. Es erwies sich identisch mit dem durch directe Vereinigung von Dimethylanilinoxyd und Jod erhaltenen Seesquijodid $\left[\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \\ \text{O} \end{array} \right]_2 J_2$, welches weiter unten beschrieben wird.

Das alkoholisch-ätherische Filtrat von A hinterliess, auf dem Wasserbad eingeengt, einen äusserst intensiv nach Formaldehyd riechenden Rückstand, welcher mit wenig Wasser übergossen und mit Aether extrahirt wurde. Die ätherische Schicht ergab Dimethylanilin, an allen bekannten Reactionen leicht erkennbar. Die wässrige Flüssigkeit schied den darin reichlich vorhandenen Formaldehyd auf Zusatz

¹⁾ Diese Berichte 24, Ref. 41.

²⁾ Es wurden im Ganzen 4 Portionen verarbeitet.

von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin als *p*-Nitrophenylhydrazon ab, welches, einmal aus kochendem Benzol krystallisirt, analysenrein war. Es wurde durch Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften¹⁾ so unzweifelhaft identificirt, dass Analysen überflüssig waren.

Vermischt man Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl ohne Verdünnungsmittel, so geht die Reaction begreiflicher Weise sehr viel rascher und unter Selbsterwärmung vor sich, sodass Kühlung rathsam ist. Die Flüssigkeit trennt sich bald in zwei Schichten und riecht nach einigen Minuten sehr schwach, nach einer halben Stunde äusserst intensiv nach Formaldehyd. Die weitere Verarbeitung entspricht den vorherigen Angaben.

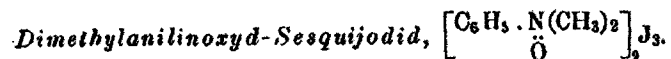
Die Erklärung der bei dieser Reaction stattfindenden Vorgänge findet sich in der Einleitung; als experimentelle Begründung des dort Gesagten mögen folgende Angaben dienen:

Versetzt man trocknes, jodwasserstoffsäures Dimethylanilin mit Krystallen von Dimethylanilinoxyd, so wird sehr rasch Jod bezw. das Additionsproduct, welches es mit dem Oxyd liefert, erzeugt; das Gemisch ist in Folge dessen schon nach einigen Minuten tief braun gefärbt. Bei Gegenwart von Alkohol verlangsamt sich die Reaction, sodass erst nach etwa 10 Minuten schwache Färbung eintritt.

Leitet man Jodwasserstoffgas in eine Chloroformlösung des Dimethylanilinoxyds, so wird sie sofort unter Trübung (Wasserauscheidung) braun. Durch Aetherzusatz lässt sich ein bald grossentheils erstarrendes Oel fällen, das sich als Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid erwies.

Dimethylanilinoxyd und concentrirte wässrige Jodwasserstoffsäure setzen sich sehr rasch um unter Bildung von Jod, Dimethylanilin und einer schön krystallisirenden, leicht mit Dampf flüchtigen Base, die *p*-Joddimethylanilin sein dürfte.

Wir haben die Reaction nicht genauer verfolgt.



Dieses, auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Oxyd entstehende Additionsproduct lässt sich leicht aus den Componenten erhalten. Als beispielsweise eine Lösung von 0.5 g Dimethylanilinoxyd in 5 ccm absolutem Alkohol mit einer Auflösung von 0.8 g Jod in 100 ccm trockenem Aether vermischt wurde, schieden sich nach etwa 48 Stunden am Boden des Gefässes herrliche, bis 5 cm lange, lamellar über einander geschichtete, schief abgeschnittene, durchsichtige Prismen von stahlblauem, metallischem Oberflächenschimmer ab, welche im auffallenden Licht tief dunkelroth, fast schwarz, im durchfallenden

¹⁾ Diese Berichte 32, 1807.

Licht granatroth erschienen und im ganzen Aussehen an Kaliumpermanganatkrystalle erinnerten. Ihr Schmelzpunkt, von der Art des Erhitzens abhängig, liegt innerhalb der Grenzen 99—101,5°, bei mittlerer Heizgeschwindigkeit bei 100°; 1 bis 2° höher zersetzen sich die Krystalle unter lebhaftem Aufschäumen. Auch in ganz reinem Zustand sind sie nicht haltbar; der Schmelzpunkt sinkt nach längerem Aufbewahren mehr und mehr und nach 8—10-tägigem Verweilen in einem geschlossenen Präparatenglas sind die schönen Prismen zu einem zähen, schwarzen Syrup zusammengeflossen.

Das Sesquijodid löst sich sehr leicht in Chloroform, Aceton und heissem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, schwer in Benzol und fast garnicht in Aether und Petroläther. Natronlauge nimmt es unter Entfärbung auf, indem es dasselbe in die Generatoren zerlegt.

Zum Zweck der Analyse wurde das frisch abgesaugte Präparat mit Aether abgespült, zerrieben und eine halbe Stunde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

- I. 0.2091 g Sbst.: 0.2240 g AgJ.
 0.1161 g Sbst.: 0.1240 g AgJ.
 0.1570 g Sbst.: 0.1674 g CO₂, 0.0535 g H₂O.
 II. 0.2312 g Sbst.: 0.2484 g AgJ.
 0.1740 g Sbst.: 0.1885 g CO₂, 0.0438 g H₂O.
 0.2824 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 725 mm).



Ber. C 29.33, H 3.36, J 58.01, N 4.27.
 Gef. » 29.60, 29.54, » 3.78, 3.79, » 57.88, 57.70, 58.05, » 4.30.

Die Analysen I und II beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellung. In Bezug auf die eigenartige Zusammensetzung des vorliegenden Jodids sei auf eine Arbeit von Hemilian und Silberstein verwiesen, in welcher ebenfalls Jodide von ungewöhnlichen Mischungsverhältnissen beschrieben werden.

Dimethylanilinoxyd und Formaldehyd.

Eine Mischung von 6 g Phenyldimethyloxyammoniumchlorid, 2.8 g 40-procentigem, wässrigem Formaldehyd und 20 ccm 5-procentiger Schwefelsäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Schon nach etwa 5 Minuten zeigte dieselbe eine Erscheinung, welche keinem der Bestandtheile eigen ist: sie färbte sich, mit Soda neutralisirt, durch Eisenchlorid nach kurzem Stehen violett und nahm auf Zusatz von Cupri- und Natrium-Acetat in wenigen Augenblicken eine sehr intensive, violettblaue Farbe an. Möglicherweise ist diese

Reaction dem hypothetischen Additionsproduct $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{(CH}_3)_2}{\text{N}} \begin{array}{l} \text{—OH} \\ \text{—CHO} \end{array}$ zuzuschreiben. Formyl- und Benzoyl-Phenylhydroxylamin und ähnliche

den Hydroxamsäuren nahestehende Hydroxylaminderivate, welche im hiesigen Laboratorium im Laufe der letzten Jahre dargestellt sind und später einmal beschrieben werden sollen, werden durch Ferrichlorid in ähnlicher Weise gefärbt.

Nach sechs- bis sieben-stündigem Stehen — der Formaldehydgeruch war alsdann verschwunden — wurde die Lösung überalkalisch und ausgeäthert. Der Aether hinterliess 3.9 g Dimethylanilin; dasselbe war rein, denn es erzeugte mit Jodmethyl die berechnete Menge des quaternären Salzes vom Dissociationspunkt 228°.

Die hinterbleibende wässrig-alkalische Schicht, welche die oben erwähnte Kupferreaction noch deutlich zeigte, gab — angesäuert und darauf mit Soda bis zur Alkalescenz versetzt — an Aether 0.3 g eines rothvioletten Oeles ab, welches ausser Orthodimethylamidophenol noch eine andere Substanz (s. oben) enthielt, denn es färbte sich mit Kupferacetat erst tiefgrün, allmählich blauviolett. Bei der Dampfdestillation blieb der Begleiter zurück, während das *o*-Dimethylamidophenol in Oeltröpfchen überging, die rasch zu prachtvoll glänzenden, weissen Krystallplatten erstarrten. Sie zeigten den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der genannten Substanz. Im Ganzen wurden 0.15 g isolirt.

Eine Wiederholung des eben beschriebenen Versuchs bei Dampfbadtemperatur verlief unter wesentlich gleichen Erscheinungen, nur färbte sich die Flüssigkeit in diesem Fall schon nach kurzer Zeit violett. Nach 24 Stunden wurde sie in oben angegebener Weise verarbeitet.

Das Dimethylanilin war diesmal von violettblauen Farbstoffen begleitet und musste von denselben durch Wasserdampf getrennt werden; seine Menge betrug 2.75 g¹⁾. Die nach Ausätherung des Dimethylanilins hinterbleibende, mit Salzsäure angesäuerte und mit Soda übersättigte, blau gefärbte Lösung gab an Aether 0.35 g rothviolettes Oel ab, aus welchem sich durch einen Dampfstrom wiederum reines *o*-Dimethylamidophenol abtreiben liess. Neben ihm fand sich abermals jene eigenthümliche Substanz vor, welche mit Eisen- und Kupfer-Salzen die mehrfach erwähnten Farbenscheinungen gab. Der Dampfdruckstand färbte sich mit Kupferacetat erst nach längerem Stehen blauviolett; nachdem er zur Trockne eingedampft war, gar nicht mehr.

Anhang: Orthonitrodimethylanilin aus Orthonitranilin.

Zum Beweise, dass das aus Dimethylanilinoxid und salpetriger Säure erhaltene Oel von der Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ Orthonitrodimethylanilin ist, stellten wir diese Substanz aus Orthonitranilin dar, indem

¹⁾ Zugleich scheinen sehr geringe Mengen von *p*-Tetramethyldiamidodiphenylmethan zu entstehen.

wir 10 g desselben mit 20 ccm Methylalkohol und 25 g Jodmethyl 6 Stunden lang auf 130–140° erhitzen. Das sich unter starkem Druck und lebhafter, Minuten lang andauernder Gasentwicklung (Methyläther?) öffnende Rohr enthielt unter einer leichtflüssigen hellgelben Schicht eine schwer bewegliche, tiefbraune, welche abgetrennt und nach Hinzufügung von Aetzlauge mit Wasserdampf behandelt wurde. Derselbe nahm ein orange gelbes Oel mit sich, welches aus dem nach Methylaminen riechenden, alkalisirten Destillat extrahirt wurde, nachdem das letztere zur Entfernung anderweitiger Substanzen wiederholt bei Gegenwart viel überschüssiger Salzsäure mit Aether durchgeschüttelt war. Jener, aus dem alkalischen Condensat erhaltene Aetherextract, getrocknet und unter Benutzung einer langen Glasperlencolonne vom Lösungsmittel befreit, hinterliess 1 g eines orangegefärbten Oels, welches in wenig absolutem Alkohol und viel wasserfreiem Aether gelöst durch einen Salzsäurestrom in das Chlorhydrat verwandelt wurde. Dasselbe krystallisirte aus (mittels Thierkohle entfärbter) alkoholischer Lösung in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 173–174° dissociirten und, wie ein directer Vergleich zeigte, auch im Uebrigen alle Eigenschaften des oben beschriebenen, aus Dimethylanilinoxyd und salpetriger Säure erhaltenen Präparats zeigten.

Wir unterliessen es, diese jedenfalls verbesserungsfähige Methode weiter zu vervollkommen, da unser Zweck — die Identificirung der aus Dimethylanilinoxyd und aus *o*-Nitranilin erhaltenen Präparate — erreicht war.

Die Untersuchungen über Dialkylanilinoxyde werden fortgesetzt.
Zürich. Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

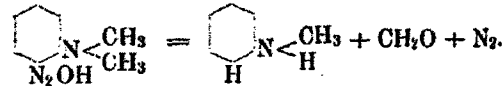
289. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Ueber Orthoamidodimethylanilin.

(Eingegangen am 26. Juni.)

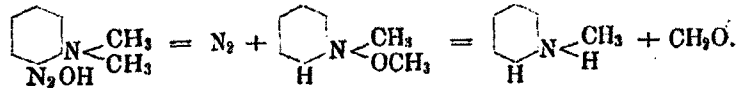
Da das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene Ortho-nitrodimethylanilin zu der Zeit, als wir es aus dem Dimethylanilinoxyd erhielten, noch nicht bekannt war, so verwandelten wir es, um seine Constitution auch auf analytischem Wege festzustellen, folgerweise in Orthoamido- und in Orthooxy-Dimethylanilin. Die Identität des letzteren mit Griess' dimethylirtem Orthoamidophenol bürgte uns dafür, dass die aus Dimethylanilinoxyd entstehende Verbindung thatsächlich orthonitrites Dimethylanilin ist.

Bei Gelegenheit dieser Constitutionsbestimmung lernten wir auch das bisher unbekannte Orthoamidodimethylanilin kennen; obwohl unsere Beobachtungen über diese Substanz noch recht unvollständig sind, theilen wir sie doch schon jetzt mit, da wir an der gemeinsamen Fortführung der Untersuchung verhindert sind. Dieselbe muss später nach verschiedenen Richtungen ergänzt werden.

Das Bemerkenswerthe in der Chemie der in der Ueberschrift bezeichneten Base ist wohl die eigenthümliche intramolekulare Oxydation, welche eintritt, wenn man die wässrige Lösung ihrer Diazoniumsalze kocht; indem der Diazocomplex (N₂OH) sich selbst zu elementarem Stickstoff und Wasserstoff reducirt, giebt er sein Sauerstoffatom her, um die benachbarte Dimethylamido- zur Monomethylamido-Gruppe und zu Formaldehyd zu oxydiren:



Vielleicht verdankt das neben Formaldehyd isolirbare Monomethylanilin seine Entstehung dem Zerfall¹⁾ eines zunächst erzeugten Dimethyläthers des Phenylhydroxylamins:



Dass sich Diazosalze beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösungen in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen verwandeln:



ist eine wiederholt gemachte Erfahrung²⁾. Das Eigenthümliche unseres Falles ist nur die Verwendung, welche das austretende Sauerstoffatom findet.

Neben einer reichlichen Menge dampfentflüchtiger Basen, welche noch der Untersuchung harren (*N*-Methylbenzimidazol?), bildet sich auch — obwohl nur in ziemlich geringer Quantität — das normale Zersetzungsproduct des diazotirten Amidodimethylanilins: Dimethyl-*o*-amidophenol.

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mittheilung.

²⁾ Vgl. z. B. Möhlau und Oehmichen, Journ. prakt. Chem. 24, 483 und 484. Wróblewski, Lieb. Ann. 168, 158 und 190; diese Berichte 7, 1061. Bamberger, Lieb. Ann. 305, 308 und 315.



10 g *o*-Nitrodimethylanilin, welches man sehr bequem¹⁾ nach den Angaben der voraufgehenden Mittheilung aus Dimethylanilinoxid herstellen kann, wurden eine halbe Stunde lang unter Rückflusskühlung der Wirkung von 100 ccm einer siedenden fünfprocentigen Salmiaklösung überlassen, welcher man nach und nach 20 g Zinkstaub zufügte. Das Amidodimethylanilin liess sich der entfärbten Flüssigkeit leicht durch einen Dampfstrom entziehen. Ausbeute 7.8 g. Es wurde — obwohl dies kaum nöthig war — durch Vacuumdestillation gereinigt. Siedepunkt unter einem Druck von 20—25 mm 99.5—101°.

0.1207 g Sbst.: 22.1 ccm N (17°, 731 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber. N 20.58. Gef. N 20.41.

Die Base stellt ein farbloses, leichtbewegliches Oel von angenehmem, an Dimethyl-*o*-toluidin oder Campher erinnerndem Geruch dar; wenig löslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien und in Mineralsäuren.

Giebt man zu ihrer wässrigen Lösung oder Suspension (nicht zu wenig) Ferrichlorid, so färbt sich dieselbe zunächst gelbbraun, dann rasch violett und schliesslich intensiv blau; bei längerem Stehen — momentan beim Aufkochen — schlägt das Blau in tiefes, undurchsichtiges Roth um. Diese charakteristische Farbescala bleibt aus, wenn das Eisensalz in zu geringer Menge verwendet wird; in solchem Fall ändert sich das sogleich auftretende Gelbbraun auch nach mehrstündigem Stehen nicht. Man bemerkt nur allmähliche Ausscheidung von Ferrihydroxydflocken. Eine alkoholische Lösung der Base wird durch Ferrichlorid tief roth gefärbt.

Die in Wasser suspendirte Base wird durch Chlorkalk rothbraun, durch Bichromat und Schwefelsäure intensiv dunkel (bräunlich grün-schwarz) gefärbt. Mit Salicylaldehyd erzeugt sie — besonders rasch beim Erwärmen — ein gelbes Condensationsproduct.

Benzoyl-*o*-amidodimethylanilin, $C_8H_9 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ \backslash \\ NH(CO C_6H_5) \end{matrix}$, scheidet sich beim Zusammenschütteln der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge als bald erstarrendes Oel aus. Krystallisirt aus

¹⁾ Für die Zwecke der Dimethylphenyldiamindarstellung ist es nicht einmal erforderlich, die Nitroverbindung nach den Angaben der voraufgehenden Mittheilung völlig rein darzustellen. Man kann das dem alkalisirten Filtrat des *p*-Nitrodimethylanilins durch einen Dampfstrom entzogene und im Destillat mittels Aether gesammelte Rohproduct direct nach der Textvorschrift mit Zink und Salmiaklösung reduciren und dann das Diamin mit Dampf abblasen. Der Rückstand des aus dem Condensat erhaltenen Aetherextracts wurde für die vorliegende Arbeit ohne weitere Reinigung benutzt.

verdünntem Holzgeist in glasglänzenden, bei 51° schmelzenden¹⁾ Nadeln, welche in Wasser fast gar nicht, in organischen Solventien — Petroläther nicht ausgenommen — leicht löslich sind. Mineralsäuren nehmen es leicht auf.

0.1354 g Sbst.: 14.1 ccm N (17.5° , 729.5 mm).

$C_{15}H_{16}N_2O$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.62.

Dimethyl-o-phenylendiamin und salpetrige Säure.

Die Diazotirung des Dimethylphenylendiamins führt, wenn sie nicht bei Gegenwart von viel concentrirter Mineralsäure ausgeführt wird, zur Bildung reichlicher Farbstoffmengen, welche vermuthlich durch Wechselwirkung zwischen diazotirter und noch unveränderter Base entstehen. Daher die in nachfolgender Vorschrift empfohlene Anwendung von viel überschüssiger und nicht zu verdünnter Säure:

3.3 g Dimethyl-o-phenylendiamin werden in einer Mischung von 15 ccm concentrirter Schwefelsäure und 30 ccm Wasser gelöst und bei etwa -3° mit 1.72 g Natriumnitrit versetzt. Die tiefbraune, nach viertelstündigem Stehen mit 300 ccm Wasser verdünnte Lösung wird nun etwa eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht, wobei unter Stickstoffentwicklung intensiver Geruch nach Formaldehyd auftritt und dann durch Destillation bei absteigendem Kühler auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Der Rückstand riecht alsdann nicht mehr nach Aldehyd.

Das Condensat scheidet auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin prächtig krystallinische, goldgelbe Flocken ab, welche fast analysereines Formaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon darstellen. Nach halbstündigem Stehen abgesaugt, wog es 0.5 g; der Schmelzpunkt, bei 179° liegend, erhöhte sich durch einmalige Krystallisation aus siedendem Benzol auf $181-182^{\circ 2)}$, um nun constant zu bleiben.

0.1291 g Sbst.: 30.7 ccm N (20° , 716 mm).

$C_7H_7N_3O_2$. Ber. Br 25.45. Gef. Br 25.48.

Der stark saure Kolbenrückstand, welchem sich mittels Aether minimale Mengen eines gelbbraunen Oeles entziehen liessen, wurde mit überschüssigem Natron versetzt und ausgeäthert, wobei ein beim Alkalisiren sich abscheidendes (in Wasser und Aether unlösliches) Harz zurückblieb. Aetherextract A. Die wässrige Schicht, angesäuert und mit Soda bis zur Alkalescenz versetzt, lieferte einen zweiten Aetherextract B.

¹⁾ Wir geben diesen Schmelzpunkt mit Vorbehalt, da wir nur über sehr wenig Substanz verfügten.

²⁾ Diese Berichte 32, 1807.

A hinterliess beim Abdestilliren des Lösungsmittels 2.7 g braunschwarzes Oel, welches so lange der fractionirten Dampfdestillation unterworfen wurde, bis die verdichteten Tropfen sich mit Eisenchlorid nicht mehr rötheten. Das der ersten Fraction entzogene Oel (1.15 g) bestand grossentheils aus Monomethylanilin. Zum Nachweis desselben wurde es in mineralaurer Lösung so lange mit Nitrit versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde und das abgeschiedene Nitrosamin dann, nachdem es mit Dampf übergetrieben und mittels Aether gesammelt und getrocknet war, nach den Anweisungen von O. Fischer und Hepp¹⁾ in *p*-Nitrosomonomethylanilin umgelagert. Letzteres — aus Benzol in prachtvollen, blau schimmernden Blättern krystallisirend — wurde in ganz reinem Zustand mit allen ihm zukommenden Eigenschaften isolirt und an der Hand eines Typs identificirt.

Zugleich mit und nach dem Monomethylanilin geht mit dem Wasserdampf eine andere Base von unbekannter Natur über, welche sich auf Zusatz von Eisenchlorid tief violetroth färbt. Im Kolben hinterbleibt in recht erheblicher Menge ein zähflüssiges, in Mineralsäuren leicht lösliches Oel, das bisher nicht in krystallisirbare Form zu bringen war. (*N*-Methylbenzimidazol?)

Der Aetherextract B enthielt das normale Zersetzungsproduct des diazotirten *o*-Amidodimethylanilins, das Dimethylorthoamidophenol; seine Menge war sehr gering. Es wurde durch den Schmelzpunkt, die Eisenreaction und den charakteristischen Geruch unter Benutzung eines nach Griess'schen Angaben aus Orthoamidophenol hergestellten Vergleichspräparats²⁾ genau identificirt.

Dass der Ertrag an dieser Substanz so spärlich war, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Diazolösung zum Zweck der vollständigen Entfernung des Formaldehyds (s. oben) längere Zeit mit der ziemlich starken Schwefelsäure gekocht worden war. Ein zweiter Versuch, bei welchem man das Diazosalz nur durch kurzes Erwärmen zerstört hatte, ergab aus 3 g Orthoamidodimethylanilin 0.3 g reines Dimethylamidophenol.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2991.

²⁾ Diese Berichte 13, 249.

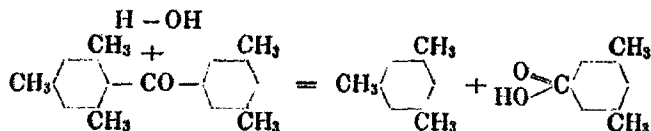
290. M. Weiler: Ueber die Spaltbarkeit von Homologen des Benzophenons durch Halogenwasserstoffsäuren.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 20. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die soeben erschienene Abhandlung von Klages: »Ueber die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern«¹⁾, veranlasst mich zu folgender, denselben Gegenstand betreffenden Notiz.

Schon vor einigen Monaten constatirte ich im Verlauf einer demnächst erscheinenden Arbeit, dass Mesitoylmesitylen durch achtstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 160–180° zu 50 pCt. in Mesitylen und Mesitylsäure gespalten wird.



Der indifferente Rest enthält neben andern Producten auch das gewünschte normale Reductionsproduct, das Pentamethyldiphenylmethan. Diese Spaltung war deshalb so überraschend, weil die Homologen (z. B. Benzophenon²⁾, *p*- und *m*-Methylbenzophenon³⁾, *p*-Aethylbenzophenon⁴⁾, Di-*p*₂-Tolylketon⁵⁾, *as*-Benzoyl-*m*-xylol⁶⁾) bei gleicher Behandlung, soweit aus den Angaben ersichtlich, glatt die entsprechenden Diphenylmethane liefern. Weitere Versuche ergaben, dass auch concentrirte Salzsäure unter ähnlichen Bedingungen in derselben Weise, jedoch nur zu 15 pCt., spaltet. Das constitutionell verwandte Benzoylmesitylen wird mit concentrirter Salzsäure zu 40 pCt. und mit concentrirtem Bromwasserstoff zu 62 pCt. in Benzoesäure und Mesitylen gespalten. Durch Kochen mit alkoholischem Natron oder Natriumamylat in Amylalkohol tritt dagegen nur minimale Spaltung ein. Auf andere Weise gelingt es indessen leicht, diese Ketone zum entsprechenden Diphenylmethan zu reduciren. Das Mesitoylmesitylen giebt mit Zinkstaub und wässrig-alkoholischem Kali nach der Methode von Elbs⁷⁾ quantitativ das entsprechende Hydrol, welches durch Jodwasserstoff und Phosphor glatt in Pentamethyldiphenylmethan übergeht.

Beim Durchsehen der Literatur der Benzophenone stellte sich heraus, dass ähnliche Spaltungen schon einige Male beobachtet waren. So constatirte Louïse⁸⁾ die Spaltung des Benzoylmesitylens in Me-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1549.

²⁾ Diese Berichte 7, 1623.

³⁾ Diese Berichte 12, 2298.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 1682.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 33, 184.

⁶⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 6, 206.

Experimentelles.

Das von Fittig und Brückner¹⁾ nur in unreinem Zustand erhaltene Mesitoylchlorid wurde durch Destillation im Vacuum als ein stark lichtbrechendes, bei 109.5° (corr.) unter 10 mm siedendes Oel erhalten, dessen Geruch an Benzoylchlorid erinnert.

C_9H_9OCl . Ber. Cl 21.06. Gef. Cl 21.05.
(Zersetzung durch alkoholisches Natron.)

Mesitoylmesitylen.

Eine Lösung von 6.5 g Mesitoylchlorid und 8 g Mesitylen in 35 ccm Schwefelkohlenstoff wurden mit 7 g Aluminiumchlorid in 2 Portionen versetzt. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wurde noch 1 $\frac{1}{2}$ Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Durch Krystallisation der Fraction 192—205° (corr.) bei 11.5 mm aus Alkohol wurden 7.6 g Mesitoylmesitylen erhalten.

$C_{18}H_{20}O$. Ber. C 85.71, H 7.94.
Gef. » 85.28, » 8.37.

Das Keton krystallisirt aus Alkohol, in welchem es heiss leicht, kalt mässig löslich ist, in farblosen, concentrisch gruppirten Prismen vom Schmelzpunkt 84—85°. Petroläther löst etwas besser und liefert besser ausgebildete Prismen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Keton mit citronengelber Farbe auf, welche durch Salpeterzusatz verschwindet. Mit seinen Homologen theilt das Keton die grosse Neigung zur Ueberschmelzung und Uebersättigung seiner Lösungen.

Mesitoylmesitylen, Jodwasserstoff und Phosphor.

3.3 g Keton, 3 ccm Jodwasserstoff (Sdp. 125—127°) und 0.5 g Phosphor wurden 8 Stunden auf 160—180° erhitzt. Die von 0.3 g unverändertem Phosphor getrennten Reactionsproducte gaben an Natronlauge 1 g sogleich völlig reine Mesitylensäure ab, deren Einheitlichkeit durch Krystallisation festgestellt wurde.

Die neutralen Producte ergaben die Fractionen:

1. 166.5—176.5° (corr.) nach Mesitylen riechendes, leicht bewegliches Oel.
2. 186—194.5° (corr.) bei 10 mm 1.1 g etwas bräunliches, dickes Oel.
3. Rückstand = 0.1 g.

Die erste Fraction lieferte mit Salpeter-Schwefelsäure 1.5 g sogleich fast reines Trinitromesitylen, dessen Einheitlichkeit durch Krystallisation aus Amylalkohol erwiesen wurde.

¹⁾ Ann. d. Chem. 147, 47.

Aus der alkoholischen Lösung der zweiten Fraction schieden sich wenig flache Nadeln vom Schmelzpunkt 67—68° aus, identisch mit dem später zu beschreibenden Pentamethyldiphenylmethan. Die anderen in den Mutterlaugen noch enthaltenen Producte wurden nicht untersucht.

Mesitylmesitylen und Salzsäure.

1 g Keton und 10 ccm rauchende Salzsäure lieferten nach 22-stündigem Erhitzen auf 150—160° 0.1 g Mesitylensäure und 0.85 g unverändertes Keton. Mesitylen war nur durch Geruch wahrnehmbar.

Benzoylmesitylen und Bromwasserstoff.

1.6 g Benzoylmesitylen wurden mit 10 ccm Bromwasserstoff (spec. Gewicht 1.49) 18 Stunden auf 190° erhitzt. Die von Spuren kohligter Substanz getrennte Reaktionsmasse ergab 0.55 g Benzoesäure, 0.45 g Mesitylen und 0.15 g dickes, schwach braunes Oel, anscheinend unverändertes Keton. Mesitylencarbonsäure und Benzol wurden nicht gebildet.

Benzoylmesitylen und Salzsäure.

1.6 g Keton wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure 18 Stunden auf 190° erhitzt. Nach Abscheidung der hier in etwas grösserer Menge gebildeten kohligten Zersetzungsproducte wurden 0.35 g sogleich reiner Benzoesäure und nicht bestimmte Mengen von Mesitylen und unverändertem Keton erhalten.

Benzoylmesitylen und Natriumamylat.

1 g Keton wurde mit einer Lösung von 0.25 g Natrium in 10 ccm Amylalkohol 11 Stunden zum Sieden erhitzt. Abgesehen von einer gerade zur Schmelzpunkt-Bestimmung (110—113°) ausreichenden Menge Säure (anscheinend Benzoesäure) wurde das Keton unverändert wieder zurückgewonnen. Aehnlich wirkte auch äthylalkoholisches Natron. Auf eine nähere Charakterisirung des in diesen Versuchen regenerirten, nicht erstarrenden Benzoylmesitylens musste verzichtet werden, weil die Carbonylgruppe in Folge von *o*,*o*-Substitution nicht reaktionsfähig ist.

291. C. Haesslermann und Eugen Bauer: Zur Kenntniss
der tertiären aromatischen Amine.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Wie wir vor einiger Zeit nachgewiesen haben¹⁾, wirkt salpetrige Säure auf in Eisessig gelöstes Triphenylamin, sowie auf Diphenyl-*o*-toluidin vorzugsweise nitrirend, und es entstehen neben Mononitroderivaten andere Producte nur in untergeordneten Mengen.

Um auch das Verhalten rein aromatischer tertiärer Diamine gegen salpetrige Säure kennen zu lernen, haben wir zunächst versucht, durch Wechselwirkung zwischen Dichlorbenzolen und Diphenylamin-kalium zu Tetrphenylphenylendiaminen zu gelangen; wir berichten im Nachstehenden über die dabei gemachten Beobachtungen, sowie über die Producte, welche wir aus einigen der so gewonnenen Amine zu erhalten vermochten.

Tetrphenylphenylendiamine aus *p*-Dichlorbenzol.

8 Theile Kalium wurden allmählich in 120 Theile Diphenylamin, welches in einer Wasserstoffatmosphäre auf ca. 200° erhitzt war, eingetragen und durch Steigern der Temperatur auf 240–245° in Lösung gebracht. Dann wurden 15 Theile *p*-Dichlorbenzol, welches zuvor in dem gleichen Gewicht geschmolzenen Diphenylamins gelöst war, unter Umschütteln zugegeben, worauf das Ganze noch ca. 2 Stunden lang zwischen 240–250° digerirt wurde²⁾.

Die Abscheidung der nicht in Reaction getretenen Partie des Dichlorbenzols, sowie der Hälfte des überschüssigen Diphenylamins erfolgte in der beim Diphenyl-*o*-toluidin angegebenen Weise durch Aufnehmen der Schmelze in Aether, Verdunsten des Filtrats und theilweises Abdestilliren des Rückstandes im Vacuum.

Die im Kolben hinterbliebene Masse wurde dann mit viel warmem Petrolbenzin behandelt, worin sie sich nur theilweise löste. Nach Beseitigung des Unlöslichen wurde aus der klaren Lösung der Rest des Diphenylamins mittels gasförmiger Salzsäure entfernt und dann das Lösungsmittel abdestillirt, wobei eine gelblich gefärbte Masse hinterblieb, aus welcher zwei isomere Tetrphenylphenylendiamine isolirt werden konnten. Dieselben werden bis auf Weiteres als α und β bezeichnet.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2987.

²⁾ Die Temperaturangaben beziehen sich auf das Thermometer des Metallbades, in welchem sich das Reactionsgefäß befand.

α -Tetraphenylphenylendiamin. Uebergieset man die Masse mit der 2-3-fachen Menge Aceton, so löst sich ein Theil auf, während ein sandiges Pulver hinterbleibt, welches, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Aceton gereinigt, dünne, farblose und glänzende Täfelchen liefert, deren Schmelzpunkt bei 199—200° liegt.

0.315 g Sbst.: 1.006 g CO₂, 0.164 g H₂O.

0.2157 g Sbst.: 13 ccm N (10.5°, 748 mm).

C₃₀H₂₄N₂. Ber. C 87.3, H 5.9, N 6.8.

Gef. » 87.11, » 5.84, » 7.1.

Die α -Verbindung löst sich leicht in Benzol, schwer in Aether, Alkohol, Petrolbenzin, Eisessig und Aceton. (1 Theil Substanz erfordert ca. 90 Theile kochendes Aceton und ca. 500 Theile Aceton von 15° zur Lösung.)

Uebergieset man den Körper mit der ca. 10-fachen Menge Eisessig und giebt dann allmählich überschüssiges, in wenig Wasser gelöstes Natriumnitrit zu, so nimmt die Flüssigkeit zunächst eine dunkelgrüne und dann eine braunrothe Farbe an. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur scheiden sich dunkelrothe Krystalle ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton und dann aus Eisessig in Form ziegelrother Nadeln vom Schmelzpunkt 167—168° erhalten werden.

0.2178 g Sbst.: 18.4 ccm N (18°, 738 mm).

0.1806 g Sbst.: 14.8 ccm N (14°, 739 mm).

C₃₀H₂₃N₃O₂. Ber. N 9.21.

Gef. » 9.49, 9.36.

Dieser Körper, dessen Stickstoffgehalt demjenigen eines einfach nitrirten Tetraphenylphenylendiamins entspricht, löst sich schwer in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in kochendem Aceton und Eisessig.

β -Tetraphenylphenylendiamin. Aus der von dem α -Diamin abfiltrirten Acetonlösung scheidet sich nach mehrtägigem Stehen, event. nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine gelbliche Masse ab, welche durch Abpressen von dem anhängenden Oel befreit und dann durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Aceton und Methylalkohol gereinigt wird.

Man erhält so ein weisses, lockeres Pulver, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht und bei 127—129° schmilzt.

0.2765 g Sbst.: 0.885 g CO₂, 0.1385 g H₂O.

0.3493 g Sbst.: 21.2 ccm N (14.5°, 750 mm).

C₃₀H₂₄N₂. Ber. C 87.3, H 5.9, N 6.8.

Gef. » 87.3, » 5.6, » 7.02.

Die β -Verbindung löst sich ausser in Aceton und Aether auch sehr leicht in Benzol und Petrolbenzin, etwas weniger leicht in Eisessig und schwer in Aethyl- und in Methyl-Alkohol. (1 Theil Substanz erfordert ca. 300 Theile Methylalkohol von 20° zur Lösung.)

Löst man den Körper in wenig heissem Eisessig und setzt nach dem Erkalten überschüssiges Nitrit zu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelbbraunes Pulver ab, ohne dass hierbei, wie bei dem Isomeren, die dunkelgrüne Farbe der Flüssigkeit einer andern Platz macht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des abgeschiedenen Productes aus Eisessig resultiren bräunlich-gelbe glänzende Prismen, welche bei 185—186° schmelzen.

0.1906 g Sbst.: 16.0 ccm N (18.5°, 731 mm).

0.1085 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 731 mm).

$C_{30}H_{23}N_3O_3$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.3, 9.38.

Die Nitroverbindung des β -Tetraphenylphenylendiamins löst sich sehr leicht in Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton.

Die Entstehung zweier isomerer Tetraphenylphenylendiamine aus *p*-Dichlorbenzol steht unseres Erachtens mit der bereits von Istrati¹⁾ beobachteten theilweisen Umlagerung dieses Körpers in *m*-Dichlorbenzol bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Metallverbindungen im Zusammenhang. Die Frage, welche Constitution die α - und die β -Verbindung besitzt, müssen wir offen lassen, da eine diesbezügliche Untersuchung zu keinem positiven Ergebnis führte. Beide Isomere bilden sich unter den angegebenen Bedingungen in ungefähr gleichen Mengen; die Ausbeute beträgt jedoch insgesamt nur wenige Procente der berechneten, da die Reaction zwischen Dichlorbenzol und Diphenylaminalkalium der Hauptsache nach in anderem Sinn verläuft und insbesondere reichliche Mengen von harzigen Producten entstehen.

Die beschriebenen Mononitroderivate enthalten die Nitrogruppe vermuthlich im Phenylrest; diese Vermuthung findet eine Stütze in dem Umstand, dass sich ihr Pulver in nitroser Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe löst, während solche Diphenylaminabkömmlinge, in welchen die Nitrogruppe in den Phenylrest eingetreten ist, diese Eigenschaft, soweit unsere Beobachtungen reichen, nicht besitzen.

Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin.

Ersetzt man bei der oben beschriebenen Arbeitsweise das *p*-Dichlorbenzol durch *o*-Dichlorbenzol²⁾, so hinterbleibt schliesslich nach

¹⁾ Bull. Soc. Chim. de Paris. Troisième Série. T. 3, p. 186.

²⁾ Das *o*-Dichlorbenzol stellten wir vom *o*-Chloranilin ausgehend mit Hilfe der Sandmeier'schen Methode her und erhielten dabei ca. 25 pCt. der theoretischen Ausbeute.

dem Abdestilliren des Petrolbenzins ein gelblich gefärbtes Oel von äusserst zähflüssiger Beschaffenheit, welches auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte nicht erstarrt. Aus der Lösung desselben in der ca. zehnfachen Menge absoluten Alkohols scheidet sich jedoch nach einiger Zeit — neben leicht entfernbarem Harz — eine sehr kleine Menge einer weissen Substanz aus, welche, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 133 — 134.5° schmilzt.

0.211 g Sbst.: 0.6767 g CO₂, 0.1114 g H₂O.

0.2965 g Sbst.: 18.5 com N (14°, 734 mm).

C₂₀H₁₁N₃. Ber. C 87.3, H 5.9, N 6.8.

Gef. » 87.46, » 5.87, » 7.05.

Das Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich leicht in Benzol und in Aceton, etwas weniger leicht in Eisessig und in kaltem Alkohol löst. Es ist wie die Isomeren luft- und licht-beständig; auch nimmt seine Lösung in Schwefelsäure durch Spuren von Nitriten, Nitraten etc. die gleiche intensiv blaue Färbung wie die *audern*, von uns untersuchten Diphenylaminderivate an. Beim Versetzen der Lösung der *o*-Verbindung in Eisessig entsteht eine bleibende Grünfärbung; doch mussten wir wegen Mangel an Material von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes absehen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

292. O. Emmerling: Ueber Spaltpilzgährungen.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juni.)

Die Zersetzung organischer Säuren durch Spaltpilze ist wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Sehen wir von den Arbeiten Pasteur's über die Veränderungen der Weinsäure und Milchsäure ab, so gebührt das Verdienst, zuerst dieses Gebiet betreten zu haben, vorzugsweise A. Fitz. In zahlreichen Veröffentlichungen behandelte er die Gährungen der Weinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Citronensäure u. A. In mehreren Fällen war er in der Lage, spezifische Gährungserreger beschreiben zu können, wenn man auch nicht verkennen darf, dass die zu seiner Zeit üblichen Methoden der Reincultur nicht ganz einwandfrei sind. Zahlreicher sind die Fälle, in denen die verschiedenen Gährproducte durch Bacteriengemische erzeugt waren. Dasselbe gilt von den meisten späteren Arbeiten auf diesem Gebiete. Mit Vorliebe hat man die reducirenden Eigenschaften von Fäulnisbakterien benutzt, um sauerstoffreiche organische Ver-

bindungen auf physiologischem Wege in sauerstoffärmere überzuführen, aber nur in wenigen Fällen ist man bemüht gewesen, nach den vervollkommensten Methoden der Neuzeit die specifischen Gährungserreger zu isoliren.

Ich werde im Folgenden einen Gährungsprocess beschreiben, welchen die Aepfelsäure unter dem Einflusse eines bestimmten, rein cultivirten Mikroben erleidet.

Das genannte Säure durch reducirende Substanzen auf rein chemischem Wege leicht in Bernsteinsäure übergeführt werden kann, ist bekannt. Auch mit Hülfe von Spaltpilzen hat man dasselbe erreicht. Fitz ¹⁾ konnte das äpfelsaure Calcium nach drei Richtungen hin vergähren. Durch einen kleinen, dünnen Bacillen erhielt er Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure; ein kurzer Bacillus erzeugte hauptsächlich Propionsäure, ein nicht weiter beschriebener Pilz endlich Buttersäure. Schützenberger ²⁾ beschrieb eine Zerlegung des äpfelsauren Calciums in Milchsäure und Kohlensäure; dass durch faulen Käse oder Bierhefe aus Aepfelsäure Bernsteinsäure producirt werde, ist in den Lehrbüchern beschrieben.

Als ich eine Lösung von 8 g Aepfelsäure in 150 g Wasser, mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Nährsalzen versetzt, mit einem Tropfen einer faulenden Fleischflüssigkeit impfte und in mit Watte verschlossenem Kolben bei 37° stehen liess, trübte sich die Flüssigkeit in wenigen Tagen stark und liess bald einen zähen Schlamm zu Boden sinken. Die mikroskopische Prüfung liess zahlreiche, meist unbewegliche Bacterien erkennen. Durch wiederholtes Abimpfen in neue Aepfelsäurelösung schien eine Art vorherrschend zu werden. Durch das Plattenverfahren isolirte ich einen kurzen, dicken Bacillen, welcher unbeweglich war und alle Eigenschaften des von Escherich zuerst im Darm von Säuglingen aufgefundenen *Bacillus lactis aërogenes* zeigte. Die Form seiner Colonien, das milchweisse Aussehen seiner Gelatineculturen, die Unbeweglichkeit, das Fehlen von Sporen und besonders auch die Nichtfärbbarkeit nach Gram charakterisiren ihn auf das Bestimmteste. In zuckerhaltiger Bouillon bei 37° entwickelte er unter Säurebildung reichlich Wasserstoff und Kohlensäure im Verhältniss 1:1.

Der Pilz ist ausser in Faeces auch sonst weit verbreitet, und bei zahlreichen Beschreibungen von Gährungserregern unter neuem Namen scheint es sich um den *Aërogenes* oder Abarten desselben zu handeln. Wegen seiner Eigenschaft, aus Zucker Essigsäure zu bilden, hat Baginsky ³⁾ den ganz guten und bezeichnenden Namen in *Bacterium*

¹⁾ Fitz, diese Berichte 11, 1896.

²⁾ Schützenberger: Die Gährungserscheinungen, 1876.

³⁾ Baginsky, Z. phys. Chem. 12 u. 13.

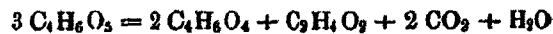
aceticum umgeändert, womit man ganz andere Bacterien zu benennen gewohnt ist.

Die Aepfelsäurelösung, worin das ursprüngliche Pilzgemisch gewachsen war, hatte Veränderung erlitten; es hatte sich viel Kohlensäure gebildet, ausserdem flüchtige Säuren und Bernsteinsäure.

Es war nun zu versuchen, ob der Bac. aërogenes in reinem Zustande die gleiche Veränderung hervorruft. Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von 20 g Aepfelsäure in 500 com Wasser mit Natriumcarbonat neutralisirt, sodass die Flüssigkeit eine Spur alkalisch reagirte, mit 0.2 g Pepton, 0.1 g Kaliumphosphat, 0.05 g Magnesiumsulfat und 2 Tropfen einer Chlorecaliumlösung versetzt, sterilisirt und mit einer Spur des Spaltpilzes versetzt. Im Brutschrank trübte sich der Inhalt des mit Watte verschlossenen Kolbens bereits nach 24 Stdn., nach 14 Tagen war er gänzlich undurchsichtig und mit schleimigen Pilzhäuten durchzogen. Die Aepfelsäure war gänzlich verschwunden. Nachdem die Reinheit der Cultur constatirt war, wurde filtrirt und das Filtrat der Destillation unterworfen; Alkohole hatten sich nicht gebildet. Es wurden nun die einzelnen Producte möglichst quantitativ bestimmt. Es waren entstanden 4.5 g Kohlensäure. Die nach dem Ansäuern beim Destilliren übergehenden flüchtigen Säuren wurden als Calciumsalze gewogen; ihre Menge betrug 4.3 g resp. 3.2 g Essigsäure, woraus die flüchtige Säure fast nur bestand. — Spuren von Ameisensäure konnten nachgewiesen werden.

Aus dem Destillationsrückstand wurden durch sehr reichliches Ausäthern 11.5 g Bernsteinsäure gewonnen.

Diese Verhältnisse haben grosse Aehnlichkeit mit den von Fitz (l. c.) angegebenen. Er hatte aus 107 g Aepfelsäure 15.1 g Essigsäure und 62.9 g Bernsteinsäure erhalten. Der Vorgang lässt sich gut durch die Formel



ausdrücken. Aus 20 g Aepfelsäure hätten danach entstehen müssen:

2.9 g Essigsäure,	gefunden wurden	3.2 g,
4.3 „ Kohlensäure,	„	4.5 „
11.7 „ Bernsteinsäure,	„	11.5 „

Kleine Nebenreactionen sind bei derartigen biologischen Vorgängen, wie auch die Bildung von Ameisensäure beweist, natürlich nicht auszuschliessen.

Fitz¹⁾, welcher glaubte, dem Bacillus subtilis die Fähigkeit, Aepfelsäure zu vergähren, zusprechen zu müssen, hat dies später widerrufen. Der Bacillus subtilis ist überhaupt kein Gährungsreger;

¹⁾ Fitz, diese Berichte 11, 54.

welcher Art sein Pilz gewesen, ist heute nicht mehr zu entscheiden, nach seinen Beschreibungen scheint es der Aërogenes nicht gewesen zu sein.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich die in den Lehrbüchern verbreitete Angabe, dass auch Bierhefe die Aepfelsäure zu Bernsteinsäure reduciren, dahin richtig stellen, dass reine, bacterienfreie Hefe, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, eine solche Thätigkeit nicht ausübt; in den beobachteten Fällen ist ebenfalls Bacterien die Wirkung zuzuschreiben.

Die leichte Ueberführung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure legte die Vermuthung nahe, dass auch höher hydroxylierte Säuren, z. B. die Weinsäure, einer ähnlichen Umwandlung fähig seien. Dass letztere durch Gährungsprocesses unter Umständen grosse Mengen Bernsteinsäure liefert, ist von F. König¹⁾ mitgetheilt worden. Als Gährungs-erreger nennt er das Bacterium Termo. Da man dieses jedoch nur noch als Sammelnamen beibehalten hat, so weiss man über die näheren Vorgänge bei erwähnter Gährung nichts. Die Vermuthung, dass auch hier der Bacillus aërogenes wirksam sei, hat sich bisher nicht bestätigt; er scheint Zersetzungen anderer Art hervorzurufen. Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung sind im Gange.

293. Edgar Wedekind: Ueber *p*-III-Acetaminofornazylbenzol.

[Notiz aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

Ich habe schon früher²⁾ darauf hingewiesen, dass die den Fornazyl-Verbindungen analogen Guanazylkörper sich von ersteren durch die Leichtigkeit unterscheiden, mit der sie Aminoderivate zu bilden im Stande sind.

Verschiedenartige Versuche, Aminofornazyl-Verbindungen durch Reduction der entsprechenden Nitrokörper darzustellen, waren erfolglos, offenbar da das den letzteren zu Grunde liegende Radical an sich durch reducirende Agentien leicht verändert³⁾ wird. Auch durch Reduction von Nitrotetrazoliumsalzen⁴⁾ und darauf folgende Rückverwandlung in die zugehörigen Fornazyl-Verbindungen konnten keine einheitlichen Basen erhalten werden.

¹⁾ König, diese Berichte 14, 211.

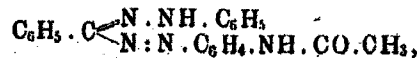
²⁾ Diese Berichte 30, 445. Darstellung des *m*-II-Aminoguanazylbenzols vom Schmp. 193°.

³⁾ Vergl. v. Pechmann und Runge, diese Berichte 27, 1693 ff.

⁴⁾ Vergl. diese Berichte 28, 1695.

Hr. G. Tschorny versuchte daher auf meine Veranlassung in das Formazylbenzol die Gruppe $\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ einzuführen, in der Hoffnung, durch Verseifung des Acetylderivats zu dem erwarteten Product zu gelangen.

p-III-Acetaminofomazylbenzol,



wird dargestellt durch Einwirkung von *p*-Acetaminodiazoniumchlorid auf Benzaldehydphenylhydrazon oder Benzoylameisensäurephenylhydrazon, nach den bekannten Methoden bei Gegenwart von Alkalien.

7.7 g *p*-Amidoacetanilid werden in salzsaurer Suspension mit 3.6 g Natriumnitrit diazotirt und gleichzeitig mit einer gekühlten alkoholischen Lösung der äquivalenten Menge Benzalphenylhydrazon unter starkem Umrühren zu 120 g alkoholischer Kalilauge (1:5) langsam zugegeben. Nach 2-stündigem Stehen wird mit Essigsäure angesäuert und der am Boden des Gefäßes befindliche Niederschlag durch Decantiren gewaschen. Zur Reinigung wird das Acetaminofomazylbenzol in warmem Aceton gelöst und mit Wasser vorsichtig angefällt; durch Wiederholung dieser Operation erhält man ein roth-schwarzes, krystallinisches Pulver, das zur Analyse im Exsiccator getrocknet wird.

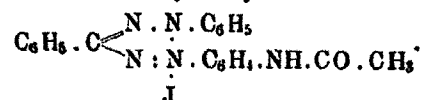
$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}_5$. Ber. N 19.61. Gef. N 19.91.

Schmp. 212 — 213°, leicht löslich in Aceton und Eisessig; die Ausbeute an reinem Product beträgt etwa 55 pCt. der Theorie.

Die Abspaltung der Acetylgruppe erfolgt nicht in wünschenswerth glatter Weise, weder durch Erwärmen mit Alkalien noch mit Säuren; durch Verseifung mit Salzsäure wurde die wässrige Lösung eines salzsauren Salzes erhalten, aus der eine hellbraune Base abgeschieden wurde, die nach der Reinigung aus Chloroform-Aether von 185° ab sintert und gegen 207° schmilzt; sie ist amorph und hat der Analyse zur Folge nicht die erwartete Zusammensetzung.

Das Acetaminofomazylbenzol erweist sich als echte Formazyl-Verbindung durch die Oxydirbarkeit zum

p-III-Acetaminotriphenyltetrazoliumjodid,



1.5 g Acetaminofomazylbenzol werden in überschüssiger, alkoholischer Salzsäure suspendirt und durch Einleiten von gasförmiger, salpetriger Säure oxydirt: es tritt dabei nach einiger Zeit völlige Lösung

und Farbumschlag von Roth nach Gelbbraun ein. Da das entstandene Chlorid schlecht krystallisirt, wurde mit Wasser verdünnt und das zugehörige Jodid mittels der berechneten Menge Jodkalium als hellgelber Niederschlag ausgefällt. Das Jodid löst sich in siedendem Wasser auf, um beim Erkalten als gelbes, krystallinisches Pulver auszufallen. Zur Analyse wird im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

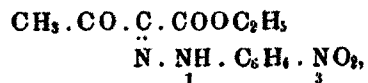
$C_{21}H_{18}N_5OJ$. Ber. N 14.49. Gof. N 14.57.

Das Salz schmilzt gegen 289° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit und lässt sich durch alkalische Reductionsmitel in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln.

Schliesslich sei noch eines Nebenproductes gedacht, welches bei der Darstellung des Di-*m*-nitroformazylameisensäureesters ¹⁾ in wechselnden Mengen entsteht und das jedenfalls ein Analogon des früher beschriebenen Butanonsäure-2-*p*-phenetylhydrazons ²⁾,



Das Butanonsäureester-2-*m*-nitrophenylhydrazon,



wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol gereinigt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_{12}H_{13}N_2O_5$. Ber. C 51.61, H 4.65.
Gof. » 51.3, » 4.52.

Schmp. $129-131^{\circ}$. Durch Verseifen mit verdünnter Natronlauge erhält man eine canariengelbe Säure, die zwischen $170-175^{\circ}$ schmilzt; Phenylhydrazin bewirkt in warmer, essigsaurer Lösung die Ausfällung eines hellorange gefärbten Niederschlages.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1695.

²⁾ H. v. Pechmann und E. Wedekind, l. c., Schmp. $172-173^{\circ}$.

284. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Ueber die sechs isomeren Monooxybenzalacetophenone (Monooxychalkone).

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Tauber.)

Wenn auch seit Langem bekannt ist, dass stellungsisomere gefärbte Verbindungen sehr häufig bedeutende Unterschiede im Farbenton zeigen, so konnte man doch über die hierin herrschenden Verhältnisse keinen Ueberblick gewinnen.

Wir möchten allerdings nicht behaupten, dass Diejenigen, welche sich speciell mit Farbstoffen beschäftigen, ganz im Unklaren über diese Frage seien; im Gegentheil, es besteht für uns kein Zweifel, dass sehr viele Erfahrungen in den einzelnen Farbstoffklassen gesammelt worden und in Fachkreisen allgemein bekannt sind. Indessen liess sich bisher doch keine Regelmässigkeit von allgemeinerem Charakter auffinden. Der Grund hierfür ist wohl in den grossen Schwierigkeiten zu suchen, mit welchen man zu kämpfen hatte, um sämtliche Isomere der einzelnen, in die Discussion gezogenen Verbindungen darzustellen. Zur Vermeidung von Trugschlüssen aber erscheint uns die Kenntniss sämtlicher Isomeren unerlässlich. Betrachtungen über batho- und hypo-chrome Gruppen, die nur an zufällig leicht zugänglichem, unvollständigem Material angestellt wurden, mögen deshalb hier unberücksichtigt bleiben.

Da durch Einführung von auxochromen Gruppen der Farbenton besonders auffällig verändert wird, so haben wir uns seit Jahren bemüht, in denjenigen Farbstoffgruppen, in denen wir gearbeitet haben, die isomeren Monooxyderivate darzustellen, um zunächst bei diesen, nur ein einziges Hydroxyl enthaltenden Farbstoffen den Einfluss der Hydroxylstellung gegenüber dem Chromophor zu untersuchen.

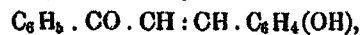
Dreher und Kostanecki¹⁾ haben bereits darauf aufmerksam gemacht, dass bei den isomeren Monooxyxanthonen der Unterschied in der Färbung durch die Entfernung der salzbildenden Gruppe, also des Hydroxyls von dem Chromophor CO, bedingt ist. Das 1-Ooxyxanthon ist gelb gefärbt; es besitzt das Hydroxyl dem Chromophor am nächsten, nämlich in der Orthostellung. Das 2-Ooxyxanthon ist schwach gefärbt, indem die beiden die Farbe bedingenden Gruppen in der Metastellung zu einander stehen und somit schon weiter von einander liegen. Dieselbe Stellung finden wir auch in dem 4-Ooxyxanthon. Dasselbe ist allerdings farblos, löst sich aber mit intensiv gelber Farbe in Alkalien auf, sodass der Farbstoffcharakter noch deutlich zu Tage tritt. Ganz anders verhält es sich mit dem 3-Ooxyxanthon, in welchem das Hydroxyl die *p*-Stellung zum Chromo-

¹⁾ Diese Berichte 26, 76.

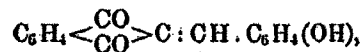
phor einnimmt. Hier kann man die gelbe Farbe nur in der concentrirten Lösung des Natriumsalzes wahrnehmen. Eine verdünnte alkoholische Lösung erscheint farblos, und die freie Verbindung ist rein weiss. Wie damals schon erwähnt wurde, gewinnt diese Betrachtung dadurch an Interesse, dass bei anderen Farbstoffen, die nur ein einziges Chromophor enthalten, ähnliche Verhältnisse vorzuliegen scheinen. Von den drei isomeren Mononitrophenolen¹⁾ ist die Ortho-Verbindung am intensivsten gelb gefärbt und löst sich in Alkali mit Orangefarbe auf. Das *m*-Nitrophenol ist schwach gelb gefärbt, löst sich allerdings ebenfalls mit Orangefarbe in Alkalien auf; indessen ist die Lösungsfarbe bedeutend weniger rothstichig als diejenige des *o*-Nitrophenols. Das *p*-Nitrophenol ist hingegen farblos und liefert mit Alkali eine gelbe Lösung.

Während also bei den eben besprochenen Farbstoffen das *p*-Derivat am hellsten gefärbt ist, tiefer die *m*-Verbindung und beim *o*-Derivat die Nüance am meisten nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben erscheint, finden wir bei denjenigen Farbstoffen, die das complexe Chromophor $\text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}$ enthalten, und in welcher das Chromophor $\text{C} : \text{C}$ streptostatisch ist, eine andere Reihenfolge.

Bablich und Kostanecki²⁾ haben die drei im Aldehydreste hydroxylirten Monoxybenzalacetophenone,

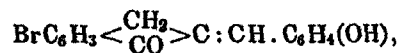


dargestellt. Am tiefsten war hier ebenfalls die *o*-Verbindung gefärbt, am hellsten aber das *m*-Derivat, nicht die *p*-Verbindung, wie bei den früher erwähnten Farbstoffen. Dieselbe Reihenfolge im Farbenton finden wir auch bei den von Kostanecki und Łączkowski³⁾ beschriebenen isomeren Monoxybenzalindandionen, von denen alle drei im Aldehydreste hydroxylirten Isomeren,



erhalten worden sind.

Die drei isomeren Monoxybenzalbromindanone,



von Kostanecki und Kłobski⁴⁾ weisen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ganz dieselbe Regelmässigkeit auf.

¹⁾ Dieselbe Reihenfolge finden wir auch bei den isomeren Nitranilinen. *o*-Nitranilin ist orange, *m*-Nitranilin gelb, *p*-Nitranilin ebenfalls gelb, jedoch heller als das *m*-Nitranilin. Ferner ist *m*-Nitrodimethylanilin orange, *p*-Nitrodimethylanilin gelb. Das *o*-Derivat dieser Reihe ist erst ganz vor Kurzem erhalten worden. (Vgl. Monatsh. f. Chem. 19, 635; diese Berichte 32, 1667.)

²⁾ Diese Berichte 29, 233.

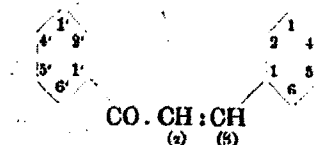
³⁾ Diese Berichte 30, 2138.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 720.

	o-Verbindung		p-Verbindung		m-Verbindung	
	Farbe der Krystalle	Lösungs-farbe in Alkali	Farbe der Krystalle	Lösungs-farbe in Alkali	Farbe der Krystalle	Lösungs-farbe in Alkali
Monooxybenzalacetophenone, $C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH$ $C_6H_4(OH)$	gelb	rothgelb	schwach gelb	tiefgelb	weiss	schwach gelb
Monooxybenzalindandione, $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ > C : CH \\ CO \end{matrix}$ $C_6H_4(OH)$	orangeroth	fuchsinroth	orange gelb bis gelb	orange	gelb	gelb
Monooxybenzalbromindandione, $BrC_6H_3 \begin{matrix} CH_2 \\ > C \\ CO \end{matrix}$ $CH \cdot C_6H_4(OH)$	gelb	gelblich-roth	hellgelb	rothgelb	hellgelb	gelb

Es erschien uns nun interessant, die Eigenschaften der drei im Ketonreste hydroxylierten Monooxybenzalacetophenone kennen zu lernen. Das *o*-Derivat ist bereits von Feuerstein und Kostanecki¹⁾ durch Paarung des *o*-Oxyacetophenons mit Benzaldehyd erhalten worden. Auf analoge Weise konnten wir die beiden anderen Isomeren durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das *p*-Oxy- resp. *m*-Oxy-Acetophenon darstellen.

Da das Kohlenstoffskelett des Benzalacetophenons in mehreren anderen Chromogenen — wie dem Benzalcumaranon, dem Benzalindandion, dem Benzalindanon und auch im Flavon sich vorfindet, und da das Benzalacetophenon wegen seiner Beziehung zum Chinon²⁾ für die Theorie der Farbstoffe Wichtigkeit erlangt hat, so erscheint uns die Einführung eines kürzeren Namens für diese Verbindung gerechtfertigt. Wir schlagen vor, das Benzalacetophenon, da es nicht rein gelbe, wie das Flavon und das Xanthon, sondern rothstichig gelbe Farbstoffe liefert, mit dem Namen »Chalkon« (*χαλκός* das Erz, besonders Kupfer) zu belegen und seine Derivate im Sinne des folgenden Schemas zu bezeichnen:



¹⁾ Diese Berichte 31, 715.

²⁾ Vgl. Haller und Kostanecki, diese Berichte 30, 2947.

4'-Oxychalkon, $\text{HO}(4')\text{C}_6\text{H}_4(1')\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Die warme alkoholische Lösung von 4 g *p*-Oxyacetophenon¹⁾ und 4 g Benzaldehyd wird mit 8 g 50-procentiger Natronlauge versetzt und eine halbe Stunde lang auf dem schwach siedenden Wasserbade erwärmt. Man giesst dann die Lösung in Wasser, säuert an und krystallisirt das ausgeschiedene 4'-Oxychalkon aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so gelbe, glänzende Nadeln, die bei 172–173° schmelzen und sich in verdünnter Natronlauge leicht mit gelber Farbe lösen. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkelroth und liefern eine gelblich-rothe Lösung.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 80.36, H 5.36.
Gef. » 80.28, » 5.51.

4'-Acetoxychalkon, $(\text{CH}_3\overset{4'}{\text{CO}} \cdot \text{O})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1'}{\text{CO}} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Hellgelbe Blättchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 90°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.81, » 5.35.

4'-Aethoxychalkon, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1'}{\text{CO}} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Das 4'-Oxychalkon lässt sich leicht nach dem üblichen Verfahren am Rückflusskühler alkyliren. Das erhaltene 4'-Aethoxychalkon krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 74–75° und erwies sich identisch mit derjenigen Verbindung, welche Stockhausen und Gattermann²⁾ durch Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf das Phenetol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten haben.

3'-Oxychalkon, $\text{HO}(3')\text{C}_6\text{H}_4(1')\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zu der siedenden Lösung von 2 g *m*-Oxyacetophenon und 2 g Benzaldehyd in 20 g Alkohol setzt man 4 g 50-procentiger Natronlauge hinzu und erwärmt die Reactionsflüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Alsdann giesst man die Lösung in Wasser, säuert mit Salzsäure an und krystallisirt die freie Verbindung aus verdünntem Alkohol um. Das 3'-Oxychalkon krystallisirt in schwach gelben Täfelchen vom Schmp 126°. In verdünnter Natronlauge ist es mit gelber Farbe leicht löslich. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle roth, die Schwefelsäurelösung erscheint gelblich-roth gefärbt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 80.36, H 5.36.
Gef. » 80.25, » 5.53.

¹⁾ Dargestellt nach der bequemen Methode von Nencki und Stoeber, diese Berichte 30, 1769.

²⁾ Diese Berichte 25, 3535.

3'-Acetoxychalkon, $(\text{CH}_3 \overset{3'}{\text{CO}} \cdot \text{O}) \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1'}{\text{CO}} \cdot \text{CH} : \text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
Weisse, langgestreckte Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 101°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.69, » 5.42.

Da nach dieser Darstellung des 3'- und des 4'-Oxychalkons sämtliche sechs (in den Benzolkernen hydroxylierte¹⁾) isomere Mono-oxychalkone bekannt sind, so stellen wir die Eigenschaften derselben der besseren Uebersicht halber in einer Tabelle zusammen.

Name	Krystallform	Schmp.	Lösungs- farbe in Alkali	Lösungs- farbe in conc. H_2SO_4	Schmp. der Acetyl- verbindung
2'-Oxychalkon ²⁾	Gelbe Nadeln	88—89°	orange	gelb	51—52°
3'-Oxychalkon ³⁾	Schwach gelbe Täfelchen	126°	gelb	gelblich- roth	101°
4'-Oxychalkon ⁴⁾	Gelbe Nadeln	172—173°	gelb	gelblich- roth	90°
2-Oxychalkon ⁵⁾	Gelbe Blättchen	153—155°	gelblich- roth	gelblich- roth	68—69°
3-Oxychalkon ⁶⁾	Weisse Blättchen	159—160°	schwach gelb	gelb	102—103°
4-Oxychalkon ⁶⁾	Schwach gelbe Schüppchen	182—183°	tiefgelb	orange	129—131°

Bei den im Ketonreste hydroxylierten Monoxychalkonen tritt der Unterschied im Farbenton weniger deutlich hervor, als bei den anderen drei Isomeren. Das freie 2'-Oxychalkon ist rothstichig gelb gefärbt, liefert ein schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz

¹⁾ Die beiden in der Seitenkette hydroxylierten Monoxychalkone, das α - und das β -Chalkonol, sind bisher nicht erhalten worden.

²⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 715; Acetylverb., Ueberf. in Flavon: diese Berichte 31, 1757; Derivate: Kostanecki und Ludwig, diese Berichte 31, 2951.

³⁾ Diese Mittheilung.

⁴⁾ Diese Mittheilung. Aethyläther: Stockhausen und Gattermann, diese Berichte 25, 3535.

⁵⁾ Bablich und Kostanecki, diese Berichte 29, 233; Harries und Busse, diese Berichte 29, 375; Derivate: Kostanecki und Oppelt, diese Berichte 29, 244; Ueberf. in α -Cumaryl-Phenylketon: Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237.

⁶⁾ Bablich und Kostanecki, l. c. Aethyläther: Kostanecki und Schneider, diese Berichte 29, 1891.

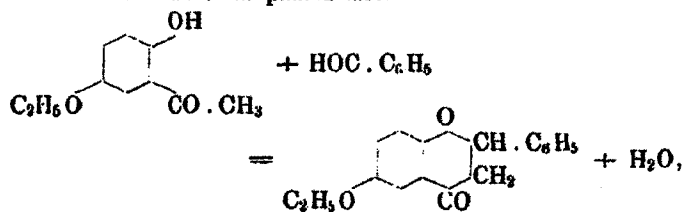
(wodurch es sich von allen anderen Monoxychalkonen deutlich unterscheidet) und wird deshalb von verdünnter kalter Natronlauge nur in geringer Menge aufgenommen. Beim schwachen Erwärmen geht es jedoch vollständig in Lösung, die alsdann orange gefärbt erscheint. Das freie 4'-Oxychalkon ist gleichfalls rothlichgelb gefärbt, löst sich aber mit gelber Farbe in verdünnter Natronlauge, sodass auch hier die Orthoverbindung gegenüber dem *p*-Derivat denselben Unterschied aufweist, wie in allen oben besprochenen Fällen. Das 3'-Oxychalkon ist nur schwach gelb gefärbt, und auch seine alkoholische Lösung erscheint viel weniger intensiv gefärbt, als diejenige des *p*-Oxychalkons. Hingegen ist seine alkalische Lösung gelb und durchaus nicht heller, als diejenige des 4-Oxychalkons. Wir sind damit beschäftigt, in systematischer Weise noch andere Aldehyde mit den drei Oxyacetophenonen zu paaren, und hoffen hierbei auf Verbindungen zu stossen, bei denen sich der Unterschied im Farbenton deutlicher beobachten lassen wird.

Bern, Universitätslaboratorium.

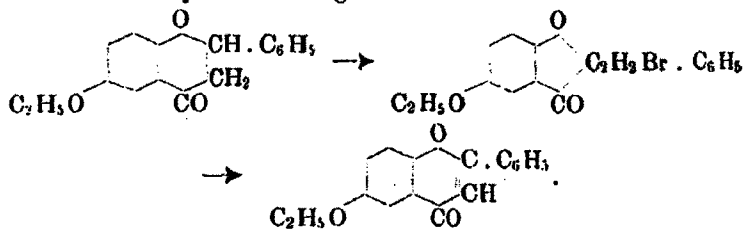
295. St. von Kostanecki und S. Oderfeld: Ueber das 2,4'-Dioxyflavon.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor Kurzem haben Kostanecki, Levi und Tambor¹⁾ gezeigt, dass sich der Benzaldehyd mit dem Chinacetophenonmonoäthyläther zu einem Flavanonderivat paaren lässt:



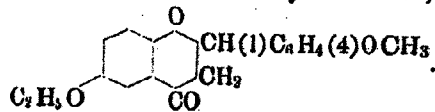
und dass das entstandene 2-Aethoxyflavanon auf folgendem Wege in das 2-Aethoxyflavon übergeführt werden kann:



¹⁾ Diese Berichte 32, 325.

Die hier gefundenen Reactionen werden wohl die Synthese noch mancher Oxyflavone ermöglichen; durch Einwirkung von Anisaldehyd auf den Chinacetophenonmonoäthyläther haben wir in ganz analoger Weise das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanon und alsdann das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon resp. das 2,4'-Dioxyflavon erhalten.

2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanon,



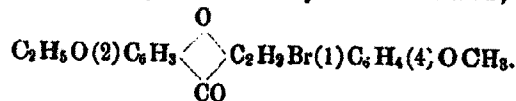
Versetzt man eine warme Lösung von 5 g Chinacetophenonmonoäthyläther¹⁾ und 3 g Anisaldehyd in 40 g Alkohol mit 20 g 50-procentiger Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit roth und erstarrt nach einiger Zeit zu einer rothgefärbten, halbfesten Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, filtrirt den orangeroth gefärbten Niederschlag ab und reinigt ihn durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanon ist in ganz reinem Zustande weiss und zeigt in alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz. Es krystallisirt in langen, breiten Nadeln, die bei 131—132° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelblich-rother Farbe aufgenommen werden. In alkoholischer Kalilauge löst es sich mit rother Farbe; versetzt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich die freie Verbindung allmählich aus.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.49, » 6.07.

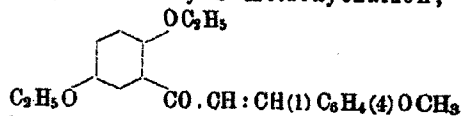
2-Aethoxy-4'-Methoxybromflavanon,



Zu einer Lösung des 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanons in Schwefelkohlenstoff setzt man die äquimolekulare Menge Brom langsam hinzu.

¹⁾ Der Chinacetophenondiäthyläther lässt sich bei Gegenwart von Natronlauge mit dem Anisaldehyd zu dem

2,5'-Diäthoxy-4'-Methoxychalkon,



paaren. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln, die bei 76.5—77.5° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure dunkelroth färben, während die Schwefelsäurelösung gelblich roth gefärbt erscheint.

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.62, H 6.75.

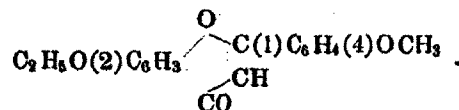
Gef. » 73.92, » 6.64.

Das Brom wird unter Bromwasserstoff-Entwicklung absorbiert, und es scheidet sich alsbald das schwerlösliche Bromproduct ab. Man lässt den Schwefelkohlenstoff vollständig verdunsten und krystallisiert die zurückgebliebene Krystallmasse aus Alkohol um.

Weisse Nadeln. Schmp. 140—141°.

$C_{18}H_{17}BrO_4$. Ber. C 57.33, H 4.51, Br 21.22.
Gef. » 57.69, » 4.76, » 21.06.

2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon,



Versetzt man eine alkoholische Lösung des 2-Aethoxybromflavanons mit 30-procentiger Kalilauge, so beginnt sofort die Ausscheidung gelber, bromfreier Nadeln, die nun aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man sehr schwach gelblich gefärbte, glänzende Nadeln, die beim Trocknen bei 80° matt werden, indem sie Krystallwasser verlieren.

$C_{18}H_{16}O_4 + H_2O$. Ber. H_2O 5.73. Gef. H_2O 5.84.

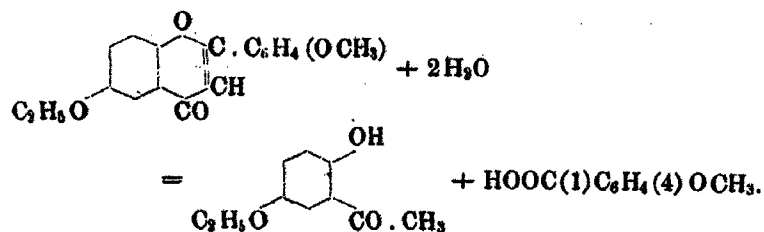
Den gelben Ton der Krystalle gänzlich zu beseitigen, ist schwierig; indessen kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Körper in ganz reinem Zustande weiss sein wird. Wir haben aus reinem 2,4'-Dioxyflavon das 2,4'-Diäthoxyflavon dargestellt (s. u.); dasselbe krystallisierte wie alle neutralen Aether der Oxyflavone in rein weissen Nadeln. Das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon schmilzt bei 134—135° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe; die Lösung zeigt eine schöne, grüne Fluorescenz.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.40.
Gef. » 72.90, » 5.65.

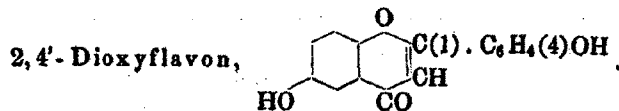
Spaltung des 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavons durch Natriumalkoholat.

1 g 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon wurde mit einer Lösung von 2 g metallischem Natrium einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging hierbei Chinacetophenonmonoäthyläther über. Die zurückgebliebene Flüssigkeit enthielt nur noch Anissäure. Das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon erlitt also beim Kochen mit Natrium-

alkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Anisäure, entsprechend folgender Gleichung:



Es liefert somit ganz analoge Spaltungsproducte wie das 3-Aethoxyflavon¹⁾, das 3-Aethoxy-4'-Methoxyflavon²⁾, das 3,2'-Diäthoxyflavon³⁾ und das 2-Aethoxyflavon⁴⁾ unter denselben Bedingungen.



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavon entalkylieren. Das freie 2,4'-Dioxyflavon ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert in feinen, farblosen Nadelchen, die um 320° ohne zu schmelzen verkohlen. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb; die Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt eine schwache, grünliche Fluorescenz. In verdünnter Natronlauge ist das 2,4'-Dioxyflavon mit grünlich-gelber Farbe leicht löslich.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 70.86, H 3.98.
Gef. » 70.64, » 4.05.

Das 2,4'-Diacetoxyflavon, $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$, krystallisiert aus Eisessig-Alkohol in blendend weissen, voluminösen Nadeln vom Schmp. 207°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.29, » 4.24.

2,4'-Diäthoxyflavon, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Das 2,4'-Dioxyflavon lässt sich durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Aethylbromid und Kalihydrat auf dem Wasserbade äthyliren. Das 2,4'-Diäthoxyflavon krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rein

¹⁾ Emiliewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696.

²⁾ Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321.

³⁾ Kostanecki und Salis, diese Berichte 32, 1030.

⁴⁾ Kostanecki, Levi, Tambor, loc. cit.

weissen Nadelchen, die bei 143° schmelzen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, ihre Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt eine schöne, grüne Fluorescenz.

C₁₉H₁₈O₄. Ber. C 73.54, H 5.80.
Gef. » 73.18, » 6.18.

Bern. Universitätslaboratorium.

296. W. Dieckmann: Ueber die Condensation von Oxalester mit Estern der Glutarsäurereihe.

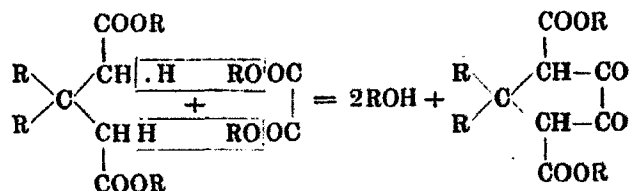
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

In einer Mittheilung über $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure im vorletzten Heft dieser Berichte (82, 1424) theilt G. Komppa mit, dass er durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäure- und Dimethylglutarsäure-Ester einen krystallinischen Ester erhalten habe, dessen genauere Untersuchung noch nicht abgeschlossen sei.

Diese Mittheilung veranlasst mich, in Kürze über einige Versuche zu berichten, die ich in neuerer Zeit im Anschluss an die Synthese des 1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbonensäureesters (Berichte 27, 965) über die Condensation von Oxalester mit Estern aliphylirter Glutarsäuren mittels Natriumalkoholat angestellt habe.

Wie nach Claisen's Theorie der Natriumalkoholat-Condensationen zu erwarten war, hat sich gezeigt, dass nur diejenigen aliphylirten Glutarsäureester analog dem Glutarsäureester selbst mit Oxalester unter Bildung von Alphyldiketopentamethylendicarbonensäureestern reagiren, welche die beiden CH₂-Gruppen in α -Stellung zu den Carboxylen intact enthalten. Im Gegensatz zu solchen β -aliphylirten Glutarsäureestern konnte α -Methylglutarsäureester nicht in den entsprechenden Methyl diketopentamethylendicarbonensäureester übergeführt werden. Aus der Formel



ist der Verlauf dieser Reaction bei β -substituirten Glutarsäureestern leicht ersichtlich. Im Hinblick auf das ausserordentliche Krystalli-

ationsvermögen und die meist sehr glatte Bildung der Alphyldiketopentamethylendicarbonsäureester scheint es nicht ausgeschlossen, dass sich in manchen Fällen die Condensation mit Oxalester zur Unterscheidung von α - und β -Alphyglutarsäuren mit Vortheil verwerthen lässt. Bisher kamen α -Methyl-, β -Methyl-, β -Phenyl- und $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureester zur Untersuchung.

Die Condensationsversuche wurden nach einer Methode angestellt, die ich für die Darstellung des 1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbonesters nach Analogie mit den von W. Wislicenus ausgeführten Oxalester-Condensationen ausgearbeitet habe.

Frisch dargestelltes, alkoholfreies Natriumalkoholat (2 Mol.-Gew.) wird nach Uebergießen mit dem mehrfachen Gewicht absoluten Aethers mit Oxalester (1 Mol.-Gew.) kurze Zeit digerirt, dann mit Glutarsäureester (1 Mol.-Gew.) versetzt und am Rückflusskühler zum Sieden des Aethers erwärmt, bis innerhalb etwa 1 Stunde Lösung erfolgt ist. Die schon jetzt weit fortgeschrittene Condensation lässt sich durch Abdestilliren des Aethers und allmähliches Erwärmen auf 120–130° noch vervollständigen. Beim Zersetzen der so erhaltenen Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure wird der Diketopentamethylendicarbonester direct in fast reinem Zustand und einer Ausbeute von reichlich 80 pCt. der Theorie abgeschieden und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

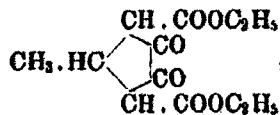
α -Methylglutarsäureester, in analoger Weise mit Oxalester und Natriumäthylat behandelt, lieferte ein Product, aus dem sodalösliche, violette Eisenchloridreaction gebende Antheile isolirt werden konnten. Krystallisirende Producte wurden nicht erhalten.

In eclatantem Gegensatz zum α -Methylglutarsäureester geben die bisher untersuchten Ester der in β -Stellung monalphylylirten Glutarsäuren bei Behandlung mit Oxalester und Natriumalkoholat in nahezu theoretischer Ausbeute Alphyldiketopentamethylendicarbonsäureester als direct krystallisirende Producte, die ebenso wie die weiter unten zu beschreibenden Dimethylderivate in ihren Eigenschaften weitgehende Analogie unter sich und mit dem Diketopentamethylendicarbonester selbst zeigen.

Sie sind sämmtlich farblose Körper von grossem Krystallisationsvermögen, sehr schwer oder nicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Benzol und namentlich Chloroform. Eisenchlorid erzeugt in ihren alkoholischen Lösungen fast völlig gleichfarbige, bräunlichrothe bis violette Färbungen. Mit dem Diketopentamethylendicarbonester sind ihnen vor allem auch die stark ausgeprägten sauren Eigenschaften gemein; ihre alkoholischen Lösungen röthen befeuchtetes Lakmuspapier. Sie sind löslich in verdünnten Alkalilösungen, kohlensauren Alkalien und Ammoniak; selbst Natriumacetatlösung löst besonders in der Wärme

reichliche Mengen der Ester auf. Die Acetate der Schwermetalle werden von ihnen unter Bildung schwerlöslicher Metallverbindungen zerlegt; charakteristisch sind besonders die gelbgrünen, krystallinischen Kupfersalze.

4-Methyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonensäure-diäthylester (Methyl-5-cyclopentandion-2.3-dimethylsäure-diäthylester-1.4),



entsteht in annähernd quantitativer Ausbeute durch Condensation von β -Methylglutarsäureäthylester und Oxalester nach dem beschriebenen Verfahren. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird er in prismatischen Kryställchen vom Schmp. 108° erhalten.

0.1820 g Sbst.: 0.3740 g CO_2 , 0.1036 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 56.25, H 6.25.

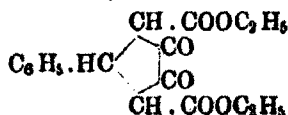
Gef. » 56.05, » 6.32.

Das bei Einwirkung von *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung resultirende Phenazinderivat krystallisirt aus heissem Alkohol in dicht verwobenen, gelben Krystallnadeln, die bei 160 – 161° schmelzen. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen besonders bei starker Verdünnung deutlich grünblaue Fluorescenz. Von concentrirter Salz- oder Schwefel-Säure wird es mit der für Chin-oxalinderivate charakteristischen, leuchtend rothen Farbe gelöst, die beim Verdünnen mit Eisessig erhalten bleibt, aber durch Zusatz von Wasser zerstört wird.

0.1964 g Sbst.: 15.7 ccm N (16° , 723 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.86.

4-Phenyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonensäure-diäthylester (Phenyl-5-cyclopentandion-2.3-dimethylsäure-diäthylester-1.4),

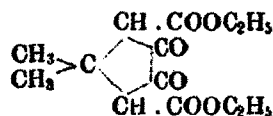


wird durch Condensation von β -Phenylglutarsäureäthylester mit Oxalester in vorzüglicher Ausbeute erhalten. Völliges Analogon des Diketopentamethylendicarbonesters selbst, nur durch schwerere Löslichkeit von diesem unterschieden; schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 160 – 161° .

0.1674 g Sbst.: 0.3985 g CO₂, 0.0854 g H₂O.
 C₁₇H₁₈O₆. Ber. C 64.15, H 5.66.
 Gef. » 64.11, » 5.67.

Wider Erwarten verläuft die Condensation des Oxalesters mit β -Dimethylglutarsäureester weitaus weniger glatt, als die mit Glutarsäureester selbst und seinen Monoalphyderivaten. Das zeigt sich schon darin, dass das Natriumäthylat beim Erwärmen mit dem durch Aether verdünnten Gemisch von Oxalester und Dimethylglutarsäureester erst nach etwa 48 Stunden in Lösung ging. Auf die Ausbeute an Dimethyldiketopentamethyldicarbonsäureester ist es anscheinend ohne erheblichen Einfluss, ob man das Natriumäthylat durch längeres Erwärmen auf die Siedetemperatur des Aethers in Lösung bringt, oder ob man nach kurzer Zeit vom Aether befreit und sogleich auf 120—130° erwärmt. In allen Fällen — auch wenn das Erwärmen auf höhere Temperatur unterlassen wurde — war das durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Product ein dickes, bräunliches Oel, das nur ganz geringe Mengen von Krystallen abschied. Durch Aufnehmen in Aether und fractionirtes Ausschütteln mit Soda-lösung gelingt es, in Soda lösliche Fractionen zu erhalten, die beim Stehen Krystalle abscheiden, welche sich als das gesuchte Condensationsproduct, Dimethyldiketopentamethyldicarbonsäureester, erweisen. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt nur wenige Procente der Theorie, dagegen lassen sich aus dem in Soda unlöslichen Antheil des Reactionsproductes über 50 pCt. des angewandten Dimethylglutarsäureesters wiedergewinnen.

Der so erhaltene 4.4-Dimethyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäurediäthylester (Dimethyl-5.5-cyclopentandion-2.3-dimethylsäurediäthylester-1.4),



besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Homologen. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 96°.

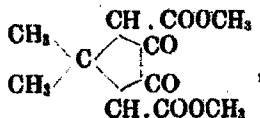
0.1684 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.1030 g H₂O.
 C₁₅H₁₆O₆. Ber. C 57.77, H 6.66.
 Gef. » 57.49, » 6.79.

Der Grund für die schlechte Ausbeute und unvollständige Reaction ist wohl auf sterische oder dynamische Hinderung zurückzuführen, wie sie ja in ähnlichen Fällen (vergl. Bischoff, Studien über Verkettungen; Petrenko-Kritschenko, Ann. d. Chem. 289, 52 und 58; Perkin jr., Journ. Chem. Soc. 75, 62 u. a. m.) wiederholt beobachtet wurde.

Es schien danach möglich, dass die Condensation von $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure und Oxalsäure bei Anwendung der Methylester und Natriummethylat glatter verlaufen würde, und diese Erwartung wurde bis zu einem gewissen Grade durch den Versuch bestätigt.

Zwar blieb auch bei Anwendung der Methylester ein beträchtlicher Theil des Dimethylglutarsäuremethylesters unverändert, während gleichzeitig noch stärker saure, nicht krystallisirende Producte entstanden, aber die Ausbeute an krystallisirendem Condensationsproduct stieg immerhin auf etwa das Doppelte gegenüber der mit den Aethylestern erhaltenen, sodass die Anwendung der Methylester zur Darstellung geeignet erscheint.

Der 4.4-Dimethyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäuredimethylester (Dimethyl-5.5-cyclopentandion-2.3-dimethylsäuredimethylester-1.4.),



schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 117°. In allen seinen Eigenschaften ist er ein völliges Analogon des Aethylesters.

0.1750 g Sbst.: 0.8490 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₆. Ber. C 54.54, H 5.78.

Gef. » 54.39, » 5.84.

Das durch Erwärmen mit *o*-Phenylendiamin in methylalkoholischer Lösung erhaltene Phenazinderivat krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 187—188°.

Die Ausbeute an diesen Dimethyldiketopentamethylen-dicarbonsäureestern lässt sich dadurch erhöhen, dass auf 1 Mol.-Gew. des Dimethylglutarsäureesters 2 Mol.-Gew. Oxalester und die entsprechende Menge Natriumalkoholat zur Anwendung gebracht werden. Es soll geprüft werden, ob ein noch grösserer Ueberschuss an Oxalester und Natriumalkoholat noch weitere Erhöhung der Ausbeute bewirkt.

Die durch Condensation von $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureester und Oxalester erhaltenen Condensationsproducte erregten mein Interesse besonders, weil in ihnen Körper vorliegen, die bei Reduction der Carbonylgruppen in eine Säure überführbar sein müssen, der die von Bredt der Norcamphersäure zugeschriebene Constitution zukommt, und welche — die Richtigkeit der Bredt'schen Campherformel vorausgesetzt — vermuthlich mit der von Marsh und Gardner (Journ. Chem. Soc. 69, 74) beschriebenen Pyrocamphersäure oder Camphopyrsäure identisch wäre. Im Hinblick auf die immerhin schwierige Zugänglich-

keit dieser Condensationsproducte scheint es rathsam, die Reduction zunächst an dem leichter zu beschaffenden 1.2-Diketopentamethylen-dicarbonsäureester selbst zu studiren. Nach bereits angestellten Versuchen in dieser Richtung scheint Aluminiumamalgam das geeignetste Reduktionsmittel zu sein, wenn auch in Folge des ausserordentlich stark ausgeprägten sauren Charakters des Diketondicarbonsäureesters Complication dadurch eintritt, dass ein grosser Theil desselben durch Bildung unlöslicher Metallverbindungen der Reduction entzogen wird. Erst wenn sich die beabsichtigte Reduction als ausführbar erweist, wird man an das weitere Problem gehen können, auf analogem Wege auch die Synthese einer Säure von der Constitution der Bredt'schen Camphersäure zu versuchen. Es würde sich darum handeln, eine Methode zur Monomethylierung des Dimethyldiketopentamethylen-dicarbonsäureesters auszuarbeiten und das Monomethylderivat dann der Reduction zu unterwerfen.

Bei der grossen Bedeutung, die einer definitiven Aufklärung der Constitution der Camphersäure für die Chemie des Camphers zukommt, scheint es mir berechtigt, die Durchführbarkeit dieser Reactionen eingehend zu prüfen, und ich richte an die Fachgenossen die Bitte, mir das Studium dieser Reactionen noch für kurze Zeit zu überlassen.

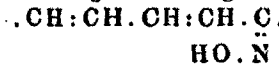
297. M. Scholtz: Ueberführung der Oxime ungesättigter Ketone in Pyridinderivate.

[II. Mittheilung.]

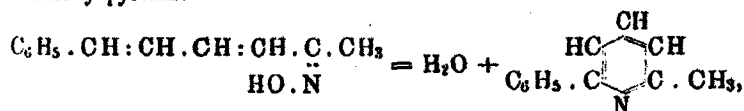
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

In der ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand zeigte ich, dass Oxime mit der Atomverkettung

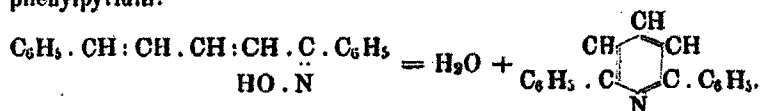


bei der trocknen Destillation in substituirte Pyridine übergehen, und zwar entstand aus dem Oxim des Cinnamylidenacetons α -Methyl- α -Phenylpyridin:



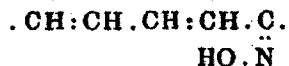
¹⁾ Diese Berichte 28, 1726.

und analog aus dem Oxim des Cinnamylidenacetophenons $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin:

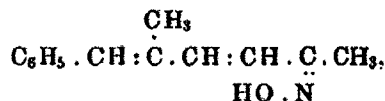


Dass diese energische Reaction normal verläuft, wurde am α -Methyl- α' -Phenylpyridin durch Oxydation desselben zur α -Phenylpicolinsäure und beim $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin durch den von Paal¹⁾ geführten Nachweis der Identität desselben mit dem aus Diphenylessigsäure gewonnenen $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin gezeigt.

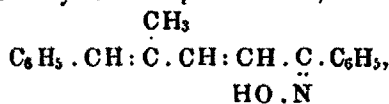
Um die Allgemeinheit der Reaction auch bei solchen Oximen zu prüfen, bei denen ein Wasserstoffatom des Complexes



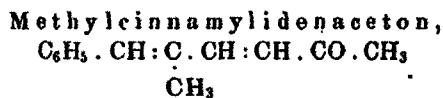
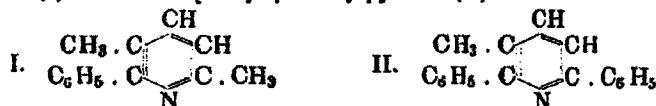
substituiert ist, untersuchte ich das Verhalten des Methylcinnamylidenacetoxims,



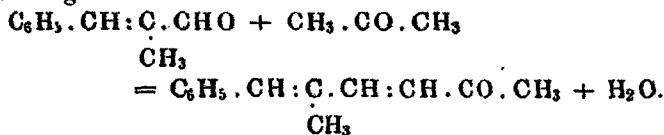
und des Methylcinnamylidenacetophenonoxims,



bei der trocknen Destillation. Es findet auch hier Abspaltung von Wasser unter Bildung von Pyridinderivaten statt, und zwar entsteht, wie sich aus den Formeln der Oxime ergibt, $\alpha\beta'$ -Dimethyl- α' -Phenylpyridin (I) und $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- β -Methylpyridin (II):



Das Methylcinnamylidenacetone entsteht durch Einwirkung von Aceton auf α -Methylzimtaldehyd bei Gegenwart von sehr verdünnter Natronlauge:

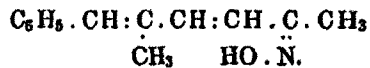


¹⁾ Diese Berichte 29, 798.

Der hierzu erforderliche α -Methylzimmtaldehyd wurde nach der von v. Miller und Kinkelin¹⁾ angegebenen Methode aus Benzaldehyd und Propionaldehyd gewonnen. v. Miller und Kinkelin beschreiben den α -Methylzimmtaldehyd als ein unter 100 mm Druck bei 150° siedendes hellgelbes Oel. Ich fand unter einem Druck von 16 mm einen constanten Siedepunkt von 131—132°. Um diesen Aldehyd in Methylcinnamylidenaceton überzuführen, wurden 40 g desselben mit 80 g Aceton, 2400 g Wasser und 40 g 10-procentiger Natronlauge versetzt und die Mischung unter wiederholtem kräftigem Durchschütteln mehrere Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach Verlauf von zwei Tagen zeigten sich in der Emulsion Krystalle und nach weiteren zwei Tagen hatte sich fast das ganze in der wässerigen Flüssigkeit suspendirte Oel in zarte, gelbe Nadeln verwandelt. Dieselben lösen sich sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei 62°. Die Verbindung giebt, wie viele Derivate der Zimmtsäurereihe, mit concentrirter Schwefelsäure eine blutrothe Färbung.

$C_{13}H_{14}O$. Ber. C 83.8, H 7.5.
Gef. » 83.5, » 7.7.

Methylcinnamylidenacetoxim,



Zur Ueberführung dieses Ketons in sein Oxim wurden 8 Theile desselben in 20 Theilen Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 4 Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 8 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron in 20 Theilen Wasser und schliesslich mit Alkohol bis zur völligen Klärung der Mischung versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich das Oxim als gelbliche Krystallmasse abgesetzt, welche abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält dann nahezu weisse Nadeln vom Schmp. 128°.

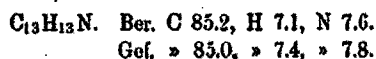
$C_{13}H_{14}NO$. Ber. C 77.6, H 7.4.
Gef. » 77.8, » 7.7.

$\alpha\beta'$ -Dimethyl- α' -Phenylpyridin.

Die trockne Destillation des Oxims geschah aus einem, in eine gekühlte Vorlage mündenden Verbrennungsrohr, indem die entweichenden Dämpfe den stark erhitzten Theil des Rohrs durchstreichen mussten. Es sammelt sich in der Vorlage eine schwarze, dicke Flüssigkeit, welche reich ist an Kohlenwasserstoffen, aber auch deutlich den Geruch nach Pyridinbasen zeigt. Durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure werden die basischen Bestandtheile von den

¹⁾ Diese Berichte 19, 526.

Kohlenwasserstoffen getrennt, die salzsaure Lösung mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und sodann die Base durch Kali abgeschieden. Man erhält ein noch sehr dunkel gefärbtes, stark nach Pyridinbasen riechendes Oel, aus welchem nach dem Trocknen durch mehrmaliges Fractioniren eine bei 286–288° (corr.) übergehende, schwach gelb gefärbte Base isolirt werden kann.



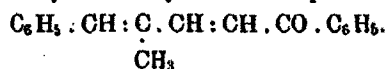
Die Ausbeute an reiner Base beträgt gegen 20 pCt. der Theorie. Aus der salzsauren Lösung der Base fällt Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, lässt sich aber aus heissem Wasser gut umkrystallisiren und bildet dann orangegelbe Nadeln, welche unter Aufschäumen bei 220° schmelzen.



Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Piktinsäurelösung, so fällt das pikrinsaure Salz als ein Haufwerk gelber Nadeln aus, die, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 179–180° zeigen.



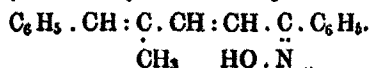
Methylcinnamylidenacetophenon,



Zur Darstellung des Condensationsproductes aus α -Methylzimtaldehyd und Acetophenon werden 29 g α -Methylzimtaldehyd und 24 g Acetophenon (molekulare Mengen) in 100 g Alkohol gelöst und mit 10 g zehuprocentiger Natronlauge versetzt. Die Mischung färbt sich bei dem Zusatz der Natronlauge braun, nach kurzer Zeit beginnt Krystallausscheidung und nach einigen Stunden hat sich die Mischung in einen Krystallbrei verwandelt. Die Verbindung löst sich in kaltem Alkohol nur wenig, leicht aber in heissem, und bildet, aus diesem umkrystallisirt, glänzende, gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 81°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt auch diese Substanz eine blutrothe Färbung.



Methylcinnamylidenacetophenonoxim,



Das Oxim gewinnt man durch zweistündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Ketons mit der berechnenden Menge salzsauren

Hydroxylamins. Dass die Oximbildung beendet ist, ist daran kenntlich, dass beim Erkalten der Lösung keine Krystallausscheidung mehr stattfindet. Versetzt man jetzt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, so fällt das Oxim allmählich in krystallinischem Zustande aus. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht, sehr leicht beim Erwärmen, um in schwach gelben, bei 165° schmelzenden Nadeln wieder auszufallen.

$C_{16}H_{17}NO$. Ber. C 82.1, H 6.4. Gef. C 81.9, H 6.7.

$\alpha\alpha'$ -Diphenyl- β -Methylpyridin.

Der Uebergang des Oxims in $\alpha\alpha'$ -Diphenyl- β -Methylpyridin findet ebenfalls bei der Destillation aus dem Verbrennungsrohr statt. Die wie oben beschrieben, gereinigte Base erleidet bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck starke Zersetzung, hingegen siedet sie unter einem Druck von 25 mm zwischen 253 und 255° unzersetzt. Sie stellt dann ein gelbes, dickes Oel dar, welches bisher keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, während das früher beschriebene, auf analogem Wege gewonnene $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridin bei 81° schmelzende Nadeln bildet¹⁾.

$C_{18}H_{18}N$. Ber. C 88.1, H 6.1, N 5.7.
Gef. » 87.9, » 6.3, » 6.0.

Die Base giebt ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Platindoppelsalz, welches aus heissem Wasser in orangefarbenen Nadeln krystallisirt.

$(C_{18}H_{18}N \cdot HCl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.5.

Das Goldsalz fällt ölig aus, hingegen scheidet sich auf Zusatz von Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der Base das Quecksilberdoppelsalz in feinen, weissen Nadeln ab, welche, aus Wasser umkrystallisirt, bei 160° schmelzen. Die Verbindung ist nach der Formel $C_{18}H_{18}N \cdot HCl + 2HgCl_2$ zusammengesetzt.

$C_{18}H_{18}N \cdot HCl + 2HgCl_2$. Ber. Hg 48.5. Gef. Hg 48.3.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1731.

298. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
 XXXIX. Die Natriumverbindungen der isomeren Butylalkohole
 und α -Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Das normale primäre Natriumbutylat,
 $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$,

konnte auf dem gewöhnlichen Weg erhalten werden. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Butylalkohols bei 200° im Vacuum entsprach das Gewicht des festen Butylats dem theoretisch berechneten sehr nahe: 20.18 statt 19.20 g. Das Natriumgehalt, durch Titration mit $\frac{n}{10}$ -norm. Salpetersäure ermittelt, war im frisch hergestellten Präparat (Theorie 23.95 pCt.) bei Beginn der Versuche 22.98, nach Entnahme der letzten Menge: 22.84 pCt. Der Körper hatte sich also nicht verändert. Zur Umsetzung wurde jedoch 4.6 g Natrium zu je 14.8 g Butylalkohol, der mit je 70 ccm Ligroin verdünnt war, zugegeben und nachdem das Metall verschwunden war ($3\frac{1}{2}$ Stdn. im Kochen) mit den entsprechenden Mengen der α -Bromfettsäureester wie früher umgesetzt.

		Neutral nach	Br	NaBr	Umsetzung	
I. α -Brompropionester	(2 Mol.)	$1\frac{1}{2}$ Std.	13.74	17.20	88.49 pCt.	a
"	"	"	13.02	16.76	81.36	b
"	(1 Mol.)	"	12.54	16.15	78.20	c
II. α -Bromisobutterester	(2 Mol.)	"	13.71	17.14	83.25	d
III. α -Bromisovalerianester	(1 Mol.)	2 Stdn.	14.37	18.50	89.84	e

Bei II. trat, sobald zur Trennung des Bromnatriums das Reactionsproduct mit Wasser versetzt wurde, Polymerisation ein. Es war also reichlich Methakrylester entstanden und die quantitative Fractionirung zwecklos.

Die Umsetzung nach einstündigem Kochen gab folgendes Verhältniss:

Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	NaOC ₄ H ₉	NaO.CO (a, b)CBr	NaO.CO C ₄ H ₉ O.C(a, b)
Brompropionester	1	1.023	85.5	1.5	1	12
Brombutterester	1	1.26	81	8	3	8
Bromisobutterester	1	1.085	86	1	2	11
Bromisovalerianester	1	1.25	86	8	3	3

Brom erhalten in Gramm als:

	NaBr	NaO.CO. CBr (a, b)	C ₂ H ₅ .CO ₂ . CBr (a, b)	Summe	Verwendet
α -Brompropionester	3.04	0.05	0.44	3.53	3.62
α -Brombutterester	3.56	0.14	0.74	4.44	4.58
α -Bromisobutterester	3.24	0.09	0.56	3.89	3.89
α -Bromisovalerianester	3.72	0.14	0.16	4.02	4.00

Die Fractionsausbeuten bei Brompropion-(I)- und Bromisovalerian-(III)-Ester waren folgende:

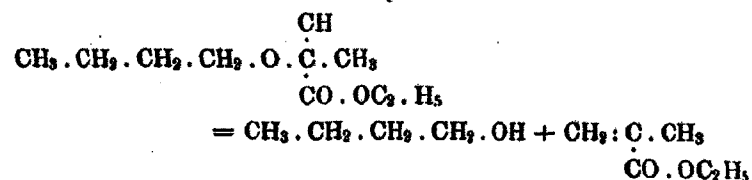
	I			III
	a	b	c	e
mm	768	763	765	760
100-105°	1.67	1.70	2.25	1.67
105-110°	1.58	1.82	1.59	1.89
110-115°	1.52	1.58	1.46	1.20
115-120°	1.48	1.46	1.22	1.17
120-125°	1.59	1.29	0.90	1.09
125-130°	1.15	1.42	0.72	0.88
130-135°	1.40	1.49	0.78	0.60
135-140°	1.45	1.54	0.60	0.83
140-145°	1.90	1.11	0.47	0.76
145-150°	1.50	1.22	0.44	0.73
150-155°	1.62	1.80	0.59	0.61
155-160°	2.30	2.29	0.47	0.63
160-165°	3.01	3.19	0.55	0.70
165-170°	4.77	5.86	0.46	0.67
170-175°	9.50	8.28	0.91	0.93
175-180°	4.55	6.22	1.63	1.04
180-185°	5.31	5.67	1.86	1.99
185-190°	6.22	4.54	2.77	1.62
190-195°	4.32	3.94	1.98	2.60
195-200°	5.69	2.08	2.63	4.30
200-205°	1.23	1.38	2.63	5.30
205-210°	1.27	—	1.79	2.99
210-215°	—	—	—	2.50
215-220°	—	—	—	1.55
220-225°	—	—	—	2.00
Summe	65.48	59.75	30.76	34.75
Rückstand	7.04	2.77	1.49	2.31
Verlust	0.12	3.20	2.21	1.00
Rohöl	67.64	65.72	34.40	43.06
Theorie	72.60	72.60	35.6	40.60
Differenz	4.96	6.88	1.20	+2.46

Brombestimmungen:

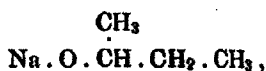
		Ausgangsester
I. a	Sdp. 170—175°: 29.87 pCt.; 190—195°: 27.15 pCt.	44.2 pCt.
b	» » 30.14 » » 27.6 »	»
c	» 185—190°: 12.59 »	»
e	» 205—210°: 12.32 »	38.30 pCt.

Auch hier tritt bei der Combination mit α -Bromisovalerianester etwas Dimethakrylester auf, wenigstens zeigte das Rohöl einer Portion beim Stehen im Sonnenlicht Polymerisation, was später noch genauer quantitativ aufgeklärt werden soll.

Natriumbutylat ist mithin die erste Verbindung eines normalen primären Alkohols, die auch in Ligroïnsuspension zur Abspaltung von Alkohol führt:



Das secundär-normale Natriumbutylat,



konnte nach beiden Methoden erhalten werden. Im Vacuum bei 180° vom überschüssigen Alkohol befreit, ergaben 1.1876 g Natrium: 4.9569 g (ber. 4.9148 g) Butylat mit 23.87 pCt Na (ber. 23.95 pCt.). Hier trat aber nicht die Spaltung wie beim Natriumisopropylat ein. Die Natriumverbindung unterschied sich jedoch von der isomeren des primären und des tertiären Butylalkohols dadurch, dass sie stark braun gefärbt war, während die letzteren weiss sind und erst allmählich braun werden.

Zu den Umsetzungen mit den Bromestern wurde das Metall in dem mit Ligroïn verdünnten Alkohol (ber. Menge) aufgelöst, wozu bei 4.6 g Natrium 7-stündiges Kochen erforderlich war.

Die Einwirkung I bei gewöhnlicher Temperatur war stürmisch, sodass Anfangs gekühlt werden musste.

	Neutral nach	Br	NaBr	Umsetzung:
I. α -Brompropionester	(1 Mol.) 1½ Std.	14.61	18.81	91.8 pCt. a
II. α -Bromisobutterester	(1 Mol.) »	11.71	15.08	73.24 » b
	(2 Mol.) »	13.27	17.08	82.95 » c

Das bei IIb erhaltene Reactionsproduct konnte wegen eintretender Polymerisation nicht rectificirt werden. Von den beiden anderen wurden folgende Fractionen gewogen:

	a	c		a	c		a	c
mm	775	765	mm	775	765	mm	775	765
100—105°	0.91	1.35	145—150°	0.45	2.26	190—195°	1.49	1.88
105—110°	0.87	0.96	150—155°	0.42	2.75	195—200°	0.95	—
110—115°	0.78	1.51	155—160°	0.61	2.71	Summe	25.86	64.62
115—120°	0.66	1.64	160—165°	0.83	5.73	Rückstand	1.83	3.97
120—125°	0.76	1.45	165—170°	2.09	11.91	Verlust	1.33	0.13
125—130°	0.66	1.52	170—175°	3.20	12.56	Rohöl	28.52	68.72
130—135°	0.54	1.72	175—180°	4.08	6.7	Theorie	35.60	79.60
135—140°	0.79	1.63	180—185°	3.31	3.15	Differenz	7.08	10.88
140—145°	0.33	1.64	185—190°	2.13	2.05			

Ausgangsester

Brombestimmung: a) Sdp. 175—180°: 8.74 pCt. 44.2 pCt.
 c) Sdp. 165—170°: 30.90 g; Sdp. 170—175°: 32.16 g 41.02 »

Das Natriumisobutylat, $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, wurde durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols im Vacuum bei 140° weiss erhalten. Es färbt sich an der Luft bald braun.

Die Umsetzung mit α -Brompropionester begann bei gewöhnlicher Temperatur und war nach 1 1/4-stündigem Kochen der Ligroinlösung beendigt, bei Verwendung zweier Mol.-Gew. Ester schon nach 20 Min. Brom-Isobutter- und -Isovalerian-Ester brauchten einstündiges Kochen.

		Br	NaBr	Umsetzung	
I. α -Brompropionester	(1 Mol.)	14.18	18.26	83.64 pCt.	a
	(2 Mol.)	13.96	17.97	86.95 »	b
II. α -Bromisobutterester	(1 Mol.)	13.20	16.99	82.4 »	c
	(2 Mol.)	13.00	16.74	81.0 »	d
	(2 Mol.)	13.58	17.42	84.5 »	e
	(2 Mol.)	13.48	17.29	83.66 »	f
III. α -Bromisovalerianester	(1 Mol.)	13.07	16.83	81.4 »	g
	(2 Mol.)	13.10	16.87	81.62 »	h

Bei der Trennung der Salze trat sub c beim Schütteln mit Wasser wieder Polymerisation auf; die nicht bedeutende gallertartige Ausscheidung erschwerte die Scheidung der wässrigen Lösung von der ätherischen. Die letztere trübte sich beim Abdestillieren des Aethers stark, schäumte bei der Destillation heftig und gab daher einen grösseren Verlust als sonst. Bei d schied sich beim Destillationsversuche schon bei 100° eine weisse Masse aus (Polymerisation), wegen zu starken Schäumens konnte die Destillation nicht fortgesetzt werden. Auch bei den Versuchen e und f verhinderte die Polymerisation ein Aufarbeiten auf dem gewöhnlichen Wege. Endlich war gegenüber sonstigen Beobachtungen diesmal auch beim Bromisovaleriansäureester (h) das Auftreten von Zersetzungsdämpfen zwischen 80° und 100° zu beobachten.

Brombestimmungen in den Hauptfractionen:

	Ausgangsester		
a) Sdp. 180–185°: 4.18 pCt.;	Sdp. 185–190°: 7.43 pCt.	44.2 pCt.	
b) » 165–170°: 21.11 »	» 170–175°: 28.24 »	44.2 »	
c) » 155–160°: 8.57 »	» 180–185°: 8.95 »	41.02 »	
g) » 175–180°: 10.93 »	» 180–185°: 11.89 »	38.3 »	
h) » 185–190°: 26.64 »	» 190–195°: 27.93 »	38.3 »	

Die folgende Tabelle enthält die Fractionsausbeuten.

	a	b	c	g	h
mm	754	739	738	738	738
100–105°	1.24	1.35	1.40	1.50	3.25
105–110°	0.55	1.26	1.20	1.88	1.63
110–115°	0.72	1.13	0.92	1.92	1.87
115–120°	0.72	1.41	0.70	0.96	1.48
120–125°	0.58	1.05	1.05	0.82	1.59
125–130°	0.82	1.18	0.69	0.97	1.33
130–135°	0.54	1.66	0.54	0.88	1.12
135–140°	0.57	1.97	0.58	0.60	1.31
140–145°	0.58	1.68	0.66	0.65	1.26
145–150°	0.51	2.39	0.50	0.59	0.96
150–155°	0.60	2.27	2.17	0.52	1.17
155–160°	0.81	4.00	0.83	0.33	1.67
160–165°	1.06	8.19	1.05	1.73	1.88
165–170°	1.78	13.20	1.81	2.18	3.40
170–175°	2.33	9.95	2.78	2.02	2.78
175–180°	2.98	5.96	4.04	3.62	2.96
180–185°	4.18	3.15	2.23	3.75	7.71
185–190°	4.00	1.95	1.88	2.26	12.05
190–195°	1.96	1.16	1.34	3.43	12.51
195–200°	1.01	0.89		1.68	7.24
200–205°	—	—		1.29	2.63
205–210°	—	—		—	4.37
Summe	27.49	65.80	26.91	38.08	76.18
Rückstand	1.91	1.57	1.70	1.72	2.10
Verlust	0.69	1.47	6.43	0.33	2.39
Rohöl	30.09	68.84	35.04	35.63	80.67
Theorie	35.60	72.60	38.60	40.60	82.60
Differenz	5.51	3.76	3.56	4.97	1.93

Die quantitative Umsetzung nach einstündigem Kochen zeigte folgende Vertheilung:

Erhalten in Procenten:

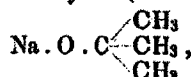
Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	NaOC ₄ H ₉	NaO.CO (a,b)CBr	NaO.CO C ₄ H ₉ O.C (a,b)
Brompropionester	1	1.111	86	2	2	10
Brombutterester	1	1.327	84	2.5	2	11.5
Bromisobutterester	1	1.353	81	1.5	1	16.5
Bromisovalerianester	1	1.265	78	5.5	4	12.5

Brom erhalten in Gramm als:

	NaBr	Na O . CO. CBr(a, b)	C ₂ H ₅ . CO ₂ . CBr(a, b)	Summe	Verwendet
α -Brompropionester	3.32	0.08	0.04	3.44	3.54
α -Brombutterester	3.88	0.08	0.16	4.12	4.11
α -Bromisobutterester	3.80	0.06	0.18	4.04	4.20
α -Bromisovalerianester	3.44	0.18	0.33	3.95	3.90

Polymerisation war hier nur bei der Combination mit α -Bromisobuttersäureester beobachtet, doch ist nach der obigen Fractionstabelle auch die Combination mit α -Bromisovalerianester nicht normal (Zersetzung bei 80—120°).

Das tertiäre Natriumbutylat (Trimethylcarbinolat),



kann auf zweierlei Weise erhalten werden. Wie folgender quantitativer Versuch zeigt, besitzt das Salz keine Tendenz, eine Spaltung analog dem Isopropylat:



zu erleiden.

1.1495 g Natriummetall wurden in 15 g Trimethylcarbinol gelöst, dann der Alkohol bei 200° im Vacuum abdestilliert. Der Rückstand war zwar geringer, als die Theorie (4.7979 g) verlangt:

nach 2 $\frac{1}{2}$ Stunden . . . 4.4321 g,

» 5 » . . . 4.1205 g,

» 7 $\frac{1}{2}$ » . . . 3.9541 g;

der Natriumgehalt aber, durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -norm. Salpetersäure bestimmt, kam der Theorie (23.95 pCt.) noch ziemlich nahe: 22.7 pCt. Es ist daher eher der Gewichtsverlust auf eine Verflüchtigung des Alkoholates mit den Alkoholdämpfen zu schieben, denn eine Spaltung im Sinne obiger Gleichung hätte einen höheren Natriumgehalt zur Folge gehabt.

In den folgenden Umsetzungen wurde das Metall in der berechneten Menge des mit Ligroin verdünnten Alkohols zur Lösung gebracht. Selbst nach 20-stündigem Erhitzen waren noch Spuren des Metalles nachgeblieben, die aber die Umsetzung nicht beeinflusst haben dürften.

	Neutral nach	Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionsäureester	(1 Mol.) 1 Std.	13.40	17.26	33.40 pCt. (a)
»	(2 ») 1 »	13.02	16.76	31.80 » (b)
II. α -Bromisobuttersäureester	(1 ») 2 »	11.17	14.38	69.83 » (c)
»	(1 ») 2 »	9.66	12.43	60.34 » (d)
»	(2 ») 2 »	9.87	12.71	61.72 » (e)
»	(1 ») 2 »	9.54	12.28	59.61 » (f)

Bei e bis f traten Polymerisationen des Rohesters auf, bei e nur theilweise, sodass die gallertartige Masse getrennt und die nachbleibende ätherische Lösung noch destillirt werden konnte, bei e war die Trennung nicht möglich, bei d und f gelang sie wenigstens theilweise. Die Fractionstabelle zeigt natürlich hier die auf Rechnung der polymeren Ausscheidungen zu setzenden Lücken.

Brombestimmungen:

	Ausgangsester		
a) Siedepunkt 160—165°: 12.82 pCt.; 165—170°: 12.47 pCt.			44.2 pCt.
b) » 160—165°: 31.69 » 165—170°: 32.04 »			44.2 »
c) » 155—160°: 19.97 » 160—165°: 22.78 »			41.02 »
d) » 155—160°: 29.38 » 160—165°: 30.17 »			41.02 »
f) » 155—160°: 32.95 » 160—165°: 39.20 »			41.02 »

	a	b	e	d	f
mm	755	744	752	754	766
100—105°	3.50	2.20	1.76	1.17	1.75
105—110°	2.28	2.48	1.01	1.19	1.80
110—115°	1.49	0.74	0.89	1.00	1.84
115—120°	1.12	0.99	0.80	0.66	1.80
120—125°	1.06	1.15	0.86	0.64	1.75
125—130°	1.02	1.21	0.96	0.92	1.88
130—135°	0.93	1.01	0.44	0.44	1.89
135—140°	1.13	1.18	0.51	0.51	1.45
140—145°	0.24	2.01	0.50	0.48	2.24
145—150°	0.76	5.92	0.51	0.80	2.66
150—155°	0.46	5.03	1.45	1.22	3.49
155—160°	1.07	1.17	1.98	3.83	11.29
160—165°	4.02	9.02	2.23	4.05	21.46
165—170°	2.38	15.96	1.47	1.35	1.87
170—175°	1.26	1.62	1.54	—	—
175—180°	0.88	1.25	—	—	—
180—185°	1.80	—	—	—	—
Summe	25.40	52.94	16.91	18.26	57.17
Rückstand	2.69	0.47	1.59	1.77	1.98
Verlust	2.34	0.59	1.29	0.65	1.11
Rohöl	30.43	54.00	19.79	20.68	60.26
Theorie	35.60	72.46	38.60	38.60	78.60
Differenz	5.17	18.60	18.81	17.92	18.44

Umsetzungen nach einstündigem Kochen:

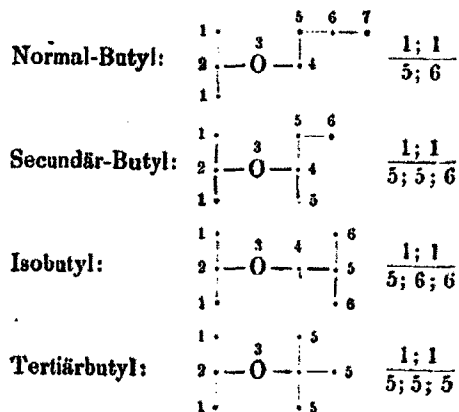
Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	NaOC ₄ H ₉	NaO.CO (a, b)CBr	NaO.CO C ₄ H ₉ O.C(a, b)
Brompropionester	1	1.371	74.5	3	6	16.5
Brombutyrestester	1	1.001	80.5	1	3	15.5
Bromisobutyrestester	1	1.188	78.5	0.5	4.5	16.5
Bromisovalerianester	1	1.202	77.5	1.5	5	16

Brom erhalten in Gramm als:

	NaBr	NaO.CO. CBr(a,b)	C ₂ H ₅ .CO ₂ . CBr(a,b)	Summe	Verwendet
α -Brompropionester	3.52	0.28	0.70	4.50	4.51
α -Brombutterester	2.80	0.11	0.72	3.63	3.56
α -Bromisobutterester	3.24	0.19	0.81	4.24	4.18
α -Bromisovalerianester	3.24	0.20	0.91	4.35	4.34

Bei den letzten Versuchen trat bei den beiden Bromisoeestern Polymerisation auf, jedoch in geringem Maasse.

Besonders charakteristisch ist der Unterschied der Fractionscurven für die Umsetzung der vier Butylate mit α -Brompropionsäureester insofern, als die Curve des tertiären Butylats sehr starke Knickungen zeigt, während die ersten drei Curven ziemlich analog verlaufen. Sind es räumliche (Collisionsverhältnisse), die dies bewirken, so hätte man zu schliessen, dass bei diesen Kohlenstoff-Sauerstoff-Ketten mehr die Besetzung der Position 5 als die von 6 durch Kohlenstoff den Ausschlag giebt:



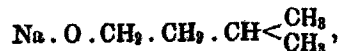
299. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XL. α -Bromfettsäureester und die Natriumverbindungen des Isocamyl-, Octyl- und Isocapryl-Alkohols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Das Natriumisoamylat,



wurde aus seiner alkoholischen Lösung durch Erhitzen im Vacuum auf 200° rein erhalten. Es färbt sich an der Luft braun. Das Pulverisiren wurde in einer kalten, trocknen Schale vorgenommen.

Je 22 g, in 70 ccm Ligroin suspendirt, wurden mit folgenden Estern in Reaction gebracht und bis zur Neutralität gekocht.

		Neutral nach	Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionester	(2 Mol.)	1/2 Std.	14.58	18.33	88.49 pCt. (a)
»	(1 »)	1 »	13.51	17.40	84.46 » (b)
II. α -Brombutterester	(2 »)	3/4 »	11.71	15.07	73.2 » (c)
»	(1 »)	1 1/4 »	12.48	16.06	78.0 » (d)
III. α -Bromisobutterester	(2 »)	3/4 »	13.07	16.33	81.4 » (e)
»	(1 »)	1 1/2 »	13.95	17.97	87.24 » (f)
IV. α -Bromisovalerianester	(2 »)	3/4 »	12.54	16.14	78.37 » (g)
»	(1 »)	1 1/4 »	12.64	16.27	78.98 » (h)

Bei den Versuchen e und f trat wieder Polymerisation auf, sobald zum Lösen der Salze Wasser angewendet wurde, oder beim Versuch der Destillation des Rohesters. Bei e gelang die Trennung von der Gallerte besser als bei f, sodass im letzteren Falle die Rectification unterblieb.

Die Hauptfractionen ergaben folgende Brommengen:

	Ausgangsester
a) Sdp. 170—175°: 28.30; 180—185°: 28.40; 205—210°: 19.39 pCt.	44.2 pCt.
b) » 195—200°: 11.17; 205—210°: 8.58; 215—220°: 6.52 »	44.2 »
c) » 180—185°: 28.70; 185—190°: 24.28;	41.02 »
d) » 195—200°: 13.93; 215—220°: 12.30;	41.02 »
e) » 165—170°: 25.66; 205—210°: 20.44;	41.02 »
g) » 185—190°: 25.22; 200—205°: 27.14;	38.3 »
h) » 195—200°: 11.40; 210—215°: 10.60;	38.3 »

mm	a	b	c	d	e	g	h
	758	760	766	762	773	772	772
100-105°	1.73	1.53	1.63	1.28	1.51	1.65	2.05
105-110°	1.59	1.17	1.02	0.85	1.28	1.50	1.81
110-115°	1.72	1.02	1.20	1.00	1.58	1.42	1.58
115-120°	1.72	0.99	1.35	1.17	1.38	1.23	1.31
120-125°	1.98	1.53	1.04	0.82	1.47	2.17	1.29
125-130°	1.75	0.75	1.02	0.94	1.49	1.70	1.06
130-135°	1.18	0.88	1.11	0.85	1.50	1.48	0.89
135-140°	1.68	0.83	1.15	0.58	1.75	1.05	0.75
140-145°	1.83	0.77	1.29	0.55	1.78	1.03	0.80
145-150°	2.16	0.76	1.39	0.57	1.65	0.97	0.75
150-155°	2.25	0.88	1.78	0.50	3.27	0.95	0.60
155-160°	2.65	0.87	1.71	0.60	2.65	0.91	1.03
160-165°	4.47	1.00	1.94	0.48	2.85	1.27	0.46
165-170°	5.31	1.10	2.31	0.44	6.91	1.55	0.48
175-180°	7.06	0.96	3.58	0.63	3.66	2.20	0.70
180-185°	3.27	1.38	5.13	0.87	4.61	2.40	0.79
185-190°	4.95	2.18	8.09	1.87	4.65	3.26	0.69
190-195°	4.57	2.02	8.53	1.02	4.53	5.63	0.84
195-200°	4.22	1.78	6.56	1.69	4.10	3.91	1.59
200-205°	3.86	2.52	4.28	3.11	2.81	4.96	1.79
205-210°	3.27	2.19	8.44	2.16	2.37	10.88	1.31
210-215°	3.60	3.20	2.87	2.50	3.50	4.97	2.47
215-220°	2.53	2.07	2.57	2.23	1.57	3.97	2.83
220-225°	1.14	2.46	2.45	2.70	—	3.52	2.47
225-230°	1.25	1.60	1.83	2.28	—	2.60	2.49
230-235°	0.77	2.18	1.63	1.95	—	2.77	1.85
235-240°	—	—	—	1.87	—	2.69	1.54
240-245°	—	—	—	—	—	1.50	1.27
Summe . . .	72.46	38.57	70.86	35.01	62.87	72.64	89.73
Rückstand . . .	1.92	1.97	2.64	1.62	4.18	1.76	2.05
Verlust . . .	2.87	2.64	0.94	0.74	1.63	1.40	0.85
Rohöl . . .	77.25	43.18	74.24	37.37	68.68	75.80	42.63
Theorie . . .	75.4	40.40	81.40	41.40	81.40	85.40	43.40
Differenz . . .	+1.85	+2.78	6.96	4.03	12.72	9.60	1.77

Umsetzungen nach einstündigem Kochen.

Verwendet	Mol.	g Na	Erhalten in Procenten			
			NaBr	NaOC ₅ H ₁₁	Na.O.CO (a, b) CBr	Na.O.CO C ₅ H ₁₁ O.C(a, b)
Brompropionester .	1	1.139	80	1	5	14
Brombutyrestester .	1	0.955	79.5	1.5	5	14
Bromisobutyrestester .	1	1.074	79.5	1.5	5	14
Bromisovalerianester	1	1.028	75	2.5	6	16.5

Brom erhalten in Gramm als:

	NaBr	NaO.CO .CBr(a, b)	C ₂ H ₅ .CO ₂ .CBr(a, b)	Summa	Verwendet
α -Brompropionester . .	3.16	0.19	1.27	4.62	4.61
α -Brombutterester . . .	2.64	0.16	1.12	3.92	3.87
α -Bromisobutterester . .	3.00	0.16	1.24	4.40	4.35
α -Bromisovalerianester	2.68	0.24	1.28	4.20	4.15

Das normal-primäre Natriumoctylat,



aus bei 193° siedendem Alkohol rein darzustellen ist schwierig, da selbst bei 260° im Vacuum der überschüssige Alkohol sehr schwer weggeht. Der Rückstand war wachsartig. Für die Umsetzung wurde die abgewogene Menge mit Ligroin (70 ccm) verdünnt. Die Umsetzung mit α -Brompropionester (1 Mol.-Gew. = 37 g) war nach ca. vierstündigem Kochen vollendet, die mit α -Bromisobuttersäureester (1 Mol.-Gew. = 40 g) nach 5 Stunden. Bei der Destillation des aus letzterem erhaltenen Rohöls trat bei 190° Zersetzung ein, es entwichen Dämpfe und die Flüssigkeit nahm eine syrupartige Consistenz an, wobei eine braunschwarze Farbe auftrat. Während in Bezug auf das in Reaction getretene Brom der Unterschied beider Ester gering ist:

	Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionester	4.06	5.28	25.38 pCt. (a)
II. α -Bromisobutterester	3.32	4.28	20.77 » (b)
»	3.32	4.28	20.77 » (c)

zeigt die Fractionstabelle den grossen Unterschied in der Art der Verkettungs- bzw. Ausweich-Producte.

mm	a	b	mm	a	b	mm	a	b
	759	760		759	760		759	760
100—105°	1.90	1.77	160—165°	2.72	5.70	220—310°	3.60	—
105—110°	1.51	1.66	165—170°	2.76	1.84	310—315°	0.45	—
110—115°	1.34	1.56	170—175°	1.06	0.88	315—320°	1.32	—
115—120°	1.23	1.54	175—180°	0.65	1.00	320—325°	4.65	—
120—125°	1.45	1.27	180—185°	0.46	0.88	Summa	42.11	30.53
125—130°	1.02	1.08	185—190°	1.70	1.66	Rückstand	8.02	11.05
130—135°	1.28	1.02	190—195°	0.31	0.82	Verlust	3.95	0.66
135—140°	1.58	1.12	195—200°	0.16	Zers.	Rohöl	54.08	42.24
140—145°	1.29	1.08	200—205°	0.78	—	Theorie	46.8	46.4
145—150°	1.49	1.00	205—210°	0.37	—	Differenz	+7.28	4.16
150—155°	2.61	1.92	210—215°	0.95	—			
155—160°	3.67	3.37	215—220°	0.80	—			

Die procentischen Umsetzungen sind hier, wegen der Beschaffenheit des Natriumoctylates, nicht zuverlässig. Es wurde, um zu besseren Werthen zu kommen, eine kleinere Menge Natriumoctylat in der oben angegebenen Weise hergestellt.

Aus 1.54 g Natriummetall hätten 10.17 g Octylat erhalten werden müssen. Der Kolbeninhalt wog 13.40 g, es waren mithin 3.23 g Octylalkohol noch zurückgeblieben (Versuch A). In den übrigen Versuchen wurde die in der Tabelle angegebene Menge Natrium in feiner Vertheilung mit der berechneten Menge Octylalkohol unter Verdünnung mit Ligroin (Sdp. 100—110°) bis zur Umsetzung gekocht, wozu meist 8—10 Stunden erforderlich waren. Dann wurde das Ligroin möglichst vollständig abdestillirt und durch bei 65—70° siedendes, wie bei den früher beschriebenen Versuchen, ersetzt.

Nach einstündigem Kochen erhalten in Procenten:

Verwendet	Mol.	g Na	NaBr	NaO.C ₈ H ₁₇	NaO.CO (a, b) CBr	NaO.CO C ₈ H ₁₇ O.C(a, b)
α -Brompropion- } A	1	1.54	68	4	3	25
ester } B	1	1.16	87	2	1	10
α -Bromisobutter- ester	1	1.16	75	3.5	1.5	20
α -Bromisovalerian- ester	1	1.25	67	3	3	27

Brom erhalten in Gramm als:

	NaBr	NaO.CO. CBr(a, b)	C ₂ H ₅ .CO ₂ . CBr(a, b)	Summe	Ver- wendet
α -Brompropionester	3.51	0.02	0.56	4.12	4.11
α -Bromisobutter- ester	3.04	0.06	0.85	3.95	4.10
α -Bromisovalerian- ester	2.92	0.14	1.37	4.43	4.42

Bei α -Bromisobuttersäureester trat starke Polymerisation auf, wovon die grössere Differenz in den Brombestimmungen erklärlich ist, da die suspendirten gelatinösen Massen keine scharfe Trennung der Ligroinlösung vom Wasser zulassen. Der Versuch mit Brombuttersäureester wurde nicht zu Ende geführt, da das Natriumoctylat, wie sich beim Eingiessen des Bromesters zeigte, noch metallisches Natrium eingeschlossen hatte.

Das secundär-normale Natriumoctylat,
 $\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$,
 CH_3

eignete sich schlecht zu quantitativen Umsetzungen. Der verwendete Alkohol siedete zwischen 176—177°. Beim Verjagen des überschüssigen Alkohols im Vacuum bei 220° trat zwar Gewichtskonstanz des Rückstandes ein, derselbe war aber gelb und wachsartig, bräunte sich an der Luft, sodass die mit den Bromestern zu erzielenden Umsetzungen nicht zuverlässig sein konnten. Ich beschränke mich daher auf die Beschreibung folgender zwei Versuche:

26.4 g Natriumcaprylat (0.175 Mol.) wurden in 70 ccm Ligroin suspendirt und mit 37 g (Theorie für 1 Mol. 31.6 g) α -Brompropionsäureäthylester anderthalb Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war neutrale Reaction eingetreten. Die Umsetzung begann übrigens schon beim Zusammengiessen der Ingredientien in der Kälte. Der wie gewöhnlich isolirte Rohester färbte sich bei der Destillation stark braun.

Ausbouten:	Br	NaBr	Umsetzung
I. α -Brompropionester	9.10 g	11.71 g	65.42 pCt.
II. α -Bromisobutterester	8.38 g	10.72 g	63.2 "

(aus 25 g Na-Isocetylal).

Der Unterschied bei diesen beiden Estern ist also unbedeutend. Die Rectification des sub I erhaltenen Rohöls ergab folgendes Bild:

mm	768	140—145°	0.80	190—195°	1.10	240—245°	0.70
		145—150°	0.70	195—200°	0.58	245—250°	0.84
100—105°	0.81	150—155°	1.12	200—205°	0.76	250—255°	2.07
105—110°	0.72	155—160°	1.09	205—210°	0.50	Summa	31.54
110—115°	0.76	160—165°	1.86	210—215°	0.48	Rückstand	4.50
115—120°	0.77	165—170°	2.97	215—220°	0.40	Verlust	1.39
120—125°	0.68	170—175°	1.59	220—225°	0.25	Rohöl	37.48
125—130°	0.68	175—180°	1.40	225—230°	0.31	Theorie	46.80
130—135°	0.70	180—185°	1.50	230—235°	0.35	Differenz	9.37
135—140°	0.66	185—190°	0.72	235—240°	0.43		

Fraction 165—170° enthält 26.45 pCt. Brom; 250—255°: 10.98 pCt. Der Brompropionester verlangt 44.2 pCt.

Die Umsetzung mit α -Bromisobuttersäureester hatte so starke Polymerisation ergeben, dass eine Destillation des Rohesters nicht ausführbar war.

Von der genaueren Ermittlung der Procentzahlen für Verkettung und Verseifung wurde hier abgesehen, da hierfür das Natriumisocetylal entschieden nicht rein genug war. Es scheint bei der Einwirkung von Natrium auf den Alkohol das Natriumsalz einer organischen Säure zu entstehen. Der verwendete Alkohol reagirte neutral. Als aber 0.573 g Natrium aufgelöst wurden, hinterblieben nach dem Abtreiben des überschüssigen Alkohols bei 240° im Vacuum

5.6 g, während theoretisch nur 3.78 g hätten entstehen sollen. Die Titration des Natriumgehaltes ergab nur 0.5175 g, mithin waren nur 90.4 pCt. als Natriumoctylat, 9.6 pCt. als neutral reagierende Natriumverbindung vorhanden. Ich führe hier noch die Werthe an, die mit diesem Natriumisooctylat nach der bei den anderen Alkoholaten angewendeten Methode nach einstündigem Kochen in Ligroinsuspension mit 1 Mol.-Gew. α -Brompropionsäureäthylester erhalten wurden:

Verwendet 1.1 g Na. Erhalten in Procenten Na als:
 NaBr 43.5 NaO . CO . CHBr . CH₃ 6.5.
 NaOC₈H₁₇ 1 NaO . CO . CH(CH₃) . OC₈H₁₇ 49.

Mit Rücksicht auf diese und die beim normalen Octylalkohol gewonnenen Erfabrungen wurde von dem Studium anderer hochmolekularer Alkohole abgesehen. Es ist schliesslich bemerkenswerth, dass der Isooctylalkohol in Ligroinsuspension (Sdp. 110°) sich mit Natriummetall so träge umsetzt, dass die Darstellung des Alkylates auf diesem Wege unmöglich war, ein höchst charakteristischer Unterschied gegenüber dem normalen Octylalkohol.

300. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLI. Charakteristik der gesättigten einwerthigen Alkohole gegenüber den α -Bromfettsäureäthylestern.

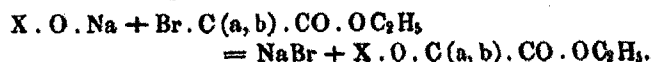
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

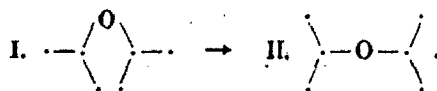
Die als Natriumverbindungen mit den α -Bromfettsäureestern in Reaction gebrachten Alkohole waren die folgenden:

- I. Methyl, HO . CH₃.
- II. Aethyl, HO . CH₂ . CH₃.
- III. Propyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH₃.
- IV. Butyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₃.
- V. Octyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₃.
- VI. Isopropyl, HO . CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$
- VII. sec. Butyl, HO . CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$. CH₂ . CH₃
- VIII. Isocapryl, HO . CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$. CH₂ . CH₂ . CH₂ . CH₃
- IX. Isobutyl, HO . CH₂ . CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
- X. Isoamyl, HO . CH₂ . CH₂ . CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
- XI. tert. Butyl, HO . C $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Die normale Verkettungsreaction sollte Bromnatrium und α -Alkyl-oxyfettsäureester ergeben:

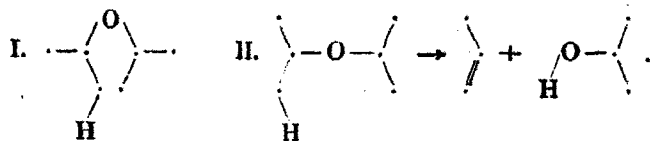


Diese Umsetzung bezw. die Ausbeute am Alkyloxyester musste um so grösser sein, je günstiger der Bau des letzteren ist, je leichter mithin die Annäherung des Natriums sich an das Brom vollziehen kann. Da wir über die »Valenzwinkel« des Sauerstoffs nichts wissen, so lassen sich vorläufig über die eventuellen Collisionen der Kettenzweige keine Speculationen anstellen, es sei denn, man schliesse sich der Vermuthung an, die manche Autoren ausgesprochen haben: aus den Ringschlüssen ginge hervor, dass die Valenzwinkel des Sauerstoffs ähnlich denen des Kohlenstoffs und Stickstoffs seien. Für die letzteren beiden Elemente konnte ich in meinen früheren Studien über Verkettungen zeigen, dass das, was A. v. Baeyer's Spannungstheorie für die Ringe bedeutet, auch in gewissem Sinne für die Leichtigkeit oder Schwierigkeit, mit der offene Ketten zu Stande kommen, gilt, und dass insbesondere die »räumliche Nähe«, wie sie Kohlenstoffatome in den Positionen 1:5 und 1:6 besitzen, dann die Kettenbildung erschwert, wenn derartige Positionen sich in dem erwarteten Gebilde öfters wiederholen, d. h. wenn analoge Raumtheile von den gleichen Atomen in grösserer Zahl zu ihren Schwingungen beansprucht werden. Dass die aus dieser Vorstellung abgeleiteten Collisionen häufig durch Anwendung grösserer Energie überwunden werden können, habe ich früher mehrfach gezeigt. Ich erklärte die Wirkung des Energieaufwandes dahin, dass die sonst in Folge ihrer normalen Schwingungsräume collidirenden Atome nach anderen Raumantheilen gedrängt, zum Ausweichen veranlasst würden. Das letztere kann nun offenbar um so leichter eintreten, wenn in der Molekularsphäre gewisse Raumantheile nicht so wie die übrigen durch die Schwingungsbahnen einzelner Bestandtheile erfüllt werden. Beim Sauerstoff, der als zweiwerthig offenbar in seiner unmittelbaren Nähe noch mehr Raum frei lässt, als mehrwerthige Elemente, müssten demnach die Collisionen räumlich näher Molekularbestandtheile leichter verändert werden können, indem diese Bestandtheile aus ihrer gegenseitigen Nähe weggedrängt und zum Sauerstoff verschoben würden:



Diese Vorstellung giebt nun nicht allein eine Erklärung dafür, dass die Umsetzungen der Natriumalkylate mit α -Bromfettsäureestern nicht so grosse Differenzen zeigen, als sie früher bei der Umsetzung der letzteren Verbindungen mit Natrium-malonester, Natrium-

acetessigester, mit aromatischen Basen constatirt worden waren, sondern sie lässt bei ihrer Uebertragung auf das Modell auch den bei collisionsreicheren Gebilden beobachteten Zerfall in Alkohol und ungesättigten Ester verstehen, indem, was folgendes Bild allerdings nur unvollständig wiedergibt, Wasserstoff des β -Kohlenstoffs im Gebilde II näher beim Sauerstoff schwingt als in I.



Dieser Zerfall ist, wie die Abhandlungen XXXVI—XL zeigen, in Ligrölnlösung (Sdp. 70°) nicht bei den normalen Alkoholen: Methyl, Aethyl, Propyl, wohl aber bei denen mit grösserer Kette: Butyl und Octyl, beobachtet worden, ferner bei sämtlichen Alkoholen mit zwei Kettenzweigen, sowie beim Trimethylcarbinol, jedoch nur in der Combination mit α -Brom-Isobuttersäure- und -Isovaleriansäureester, die beide drei Kettenverzweigungen aufweisen.



Beim Bromisovalerinderivat (II) sind die diesbezüglichen Beobachtungen nicht lückenfrei und sicher nur für die Alkohole: Butyl, Isopropyl, Isoamyl gemacht worden. Es hängt dies damit zusammen, dass der Dimethacrylester sich offenbar nicht so leicht polymerisirt wie der Methacrylester, ersterer daher leichter erkenntlich ist an unlöslichem Polyproduct. Ich gedenke diese Frage der Polymerisirbarkeit künftig noch genauer zu studiren.

Ehe ich auf die Gruppierung der Zahlenwerthe eingehe, will ich noch hervorheben, dass die Fractionstabellen und die ausgeführten Brombestimmungen deutlich zeigen, dass auf dem eingeschlagenen Weg die Alkyläther des Milchsäureesters alle darstellbar sind, ferner die des α -Oxybuttersäureesters mit Methyl, Aethyl, Normal-Propyl und Isoamyl, die des α -Oxyisobuttersäureesters mit Methyl, Aethyl, Propyl, und endlich von α -Oxyisovaleriansäureester mit Methyl, Aethyl, Propyl und Isoamyl, was in präparativer Hinsicht von praktischem Interesse ist.

Im Folgenden zeige ich den Einfluss desselben Bromfett-säureesters auf die Umsetzung mit den verschiedenen Natriumalkylaten, nachdem der Einfluss derselben Alkylate auf die verschiedenen Bromfettsäureester schon in den einzelnen Experimentalabhandlungen illustirt worden war.

Nach einstündigem Kochen mit dem in Ligroin (Sdp. 65—70°) suspendierten Alkylat war das Natrium des letzteren procentisch vertheilt auf

- A. Bromnatrium (Verkettung),
- B. Alkylat (unangegriffen),
- C. Brompropionat (Verseifung),
- D. Salz der Verkettungs- (Alkyloxy)- bzw. ungestättigten Säure (Verseifung).

Die Numerirung der Alkohole entspricht der Eingangs gegebenen Reihe.

No.	α -Brompropionester				Brombutterester			
	A	B	C	D	A	B	C	D
I	89	0	1	10	84	1	0	15
II	87	0	0	13	84	1	0	15
III	84	0	0	16	78	2	2	18
IV	85.5	1.5	1	12	81	8	3	8
V	87	2	1	10	—	—	—	—
VI	77	1	4	18	71	1	3	25
IX	86	2	2	10	84	2.5	2	11.5
X	80	1	5	14	79.5	1.5	5	14
XI	74.5	3	6	16.5	80.5	1	3	15.5

No.	Bromisobutterester				Bromisovalerianester			
	A	B	C	D	A	B	C	D
I	84	1	0	15	80	1	1	18
II	82	1	0	17	74	1	2	23
III	83	1.5	2	13.5	77	3	3	17
IV	86	1	2	11	86	8	3	3
V	75	3.5	1.5	20	67	3	3	27
VI	76	1	1	22	71	2	4	23
IX	81	1.5	1	16.5	78	5.5	4	12.5
X	79.5	1.5	5	14	75	2.5	6	16.5
XI	78.5	0.5	4.5	16.5	77.5	1.5	5	16

In dieser Gruppierung, die zuerst die Alkohole mit normaler Kette (I—V) bringt, zeigt sich in Bezug auf diese nur für V, d. h. den Alkohol mit der grössten Kette (Octyl), ein grösserer Sprung in Bezug auf A (75 gegen 86 beim Isobutter- und 67 gegen 86 beim Isovalerianester) gegenüber dem unmittelbaren Vorgänger (Butyl).

Auch der Verseifungsbetrag D ist beträchtlich höher: 20 gegen 11, bzw. 27 gegen 3 pCt. Man hat hieraus zu schliessen, dass die lange normale Kette sich als störend erweist, wenn der übrige Theil der

näherung Hindernisse sich entgegenstellen. Ebenso könnte dort, wo zwei Flüssigkeiten auf einander keine chemische Reaction ausüben, die Volumcontraction um so grösser sein, je günstiger die Bauverhältnisse der Ketten zu einem gegenseitigen Anschmiegen sind, dagegen wäre eine um so geringere Volumcontraction, eventuell sogar eine Volumvergrösserung, zu erwarten, wenn die Componenten des Gemisches in ihren Bau nicht zu einander passen. In welchen Grenzen solche Einflüsse sich äussern, musste natürlich durch ein besonders auszuwählendes, grösseres Beobachtungsmaterial festgestellt werden. Einstweilen beschränke ich mich darauf, die Werthe mitzuthellen, die bei dem Vermischen der zu meinen Verkettungsstudien benutzten α -Bromfettsäureäthylester mit den auf ihre Verkettungsfähigkeit in Form ihrer Natriumderivate geprüften, gesättigten, einwerthigen Alkoholen erhalten worden sind.

Zur Illustration der Methode und zur Charakteristik der Fehlergrenzen führe ich hier die Bestimmungen mit Normalbutylalkohol an. Sämmtliche Versuche wurden bei 25° ausgeführt.

	spec. Gew.	1 g = cem	abgewogen	
I. Alkohol	0.8073	1.2386	7.4 g	= 9.1656 cem
II. Brompropionester	1.3871	—	18.1 »	= 13.0488 »
			berechnetes Volum	22.2144 cem
Mischung von I u. II	1.1459		hieraus	» 22.2532 »
			mithin Ausdehnung	0.0888 cem
			oder für grammolekulare Mischung	0.388 »
	spec. Gew.	1 g = cem	abgewogen	
Wiederholung				
Ia. Alkohol	0.80715	1.2389	7.4 g	= 9.1678 cem
Iib. Ester	1.3871	—	18.1 »	= 13.0488 »
			berechnetes Volum	22.2166 cem
Mischung von Ia u. Ib	1.1457		hieraus	» 22.2571 »
			mithin Ausdehnung	0.0405 cem
			oder für grammolekulare Mischung	0.405 »

Letztere Werthe betragen für die Combination des Butylalkohols mit:

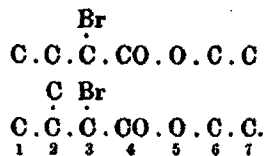
α -Brombuttersäureäthylester	0.474 bzw. 0.430
α -Bromisobuttersäureäthylester	0.506 » 0.403
α -Bromisovaleriansäureäthylester	0.309 » 0.315

In der folgenden Tabelle sind die Werthe als Mittel aus den einzelnen Versuchen enthalten und die Contractionen durch —, die Ausdehnungen durch + bezeichnet. Es bedeutet:

A. α -Brompropionsäureäthylester,	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,
B. α -Brombuttersäureäthylester,	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,
C. α -Bromisobuttersäureäthylester,	$(\text{CH}_3)_2 \text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$,
D. α -Bromisovaleriansäureäthylester,	$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

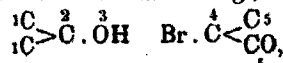
Alkohol	Kette	A	B	C	D
Methyl	C.OH	- 0.40	- 0.451	- 0.480	- 0.471
Aethyl	C.C.OH	- 0.251	- 0.248	- 0.113	- 0.304
Propyl	C.C.C.OH	+ 0.349	- 0.127	+ 0.302	+ 0.181
Butyl	C.C.C.C.OH	+ 0.3965	+ 0.452	+ 0.4945	+ 0.312
iso-Butyl	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ C.C.OH	+ 0.513	+ 0.301	+ 0.381	+ 0.267
iso-Amyl	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ C.C.C.OH	+ 0.554	+ 0.282	+ 0.392	+ 0.401
iso-Propyl	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ C.OH	+ 0.666	+ 0.374	+ 0.494	+ 0.463
Tertiär-Butyl	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ C.OH	+ 0.722	+ 0.672	+ 0.971	+ 0.620
Octyl	C.C.C.C.C HO.C.C.C	+ 0.870	+ 0.774	+ 0.948	+ 0.817
Heptyl	C.C.C.C HO.C.C.C	+ 1.140	+ 0.778	+ 0.907	+ 0.965
iso-Octyl	C.C.C.C.C.C HO.C.C	+ 1.125	+ 0.758	+ 1.153	+ 1.112

Insoweit, als zwischen den einzelnen Bromfettsäureestern grössere Differenzen (über 0.06) sich zeigen, erscheint im Sinne der schrägen Striche stets α -Bromnormalbuttersäureester relativ günstiger als α -Brompropionsäureäthylester, α -Bromisobuttersäureester stets ungünstiger als der normale Ester, α -Bromisovaleriansäureester endlich stets günstiger als der α -Bromisobuttersäureester, in den meisten Fällen (mit Ausnahme der zwei letzten Werthe) zeigt endlich α -Bromisovalerianester sehr ähnliche Zahlen wie der α -Brombuttersäureester, mit dem er die Kette von 7 normal verbundenen Gliedern gemeinsam hat:



Was nun den Einfluss der im Alkohol vorhandenen Ketten betrifft, so erscheint natürlich Methyl am günstigsten (grösste Contraction). Es folgt, wie erwartet, Aethyl. Bei Normal-Propyl tritt mit Ausnahme der Combination B bereits Ausdehnung ein. Beim Normalbutylalkohol fallen die Werthe B und C aus der Regelmässigkeit heraus, wofür vorläufig der Grund schwer einzusehen ist. Dass

die Ausdehnung beim tertiären Butylalkohol durchweg grösser ist als bei Isopropyl, Isobutyl, Isoamyl, stimmt mit den oben mitgetheilten Verkettungserscheinungen. Die Differenzen zwischen Isopropyl, Isobutyl und Isoamyl sind insofern von Bedeutung, als der erstere entschieden der ungünstigste ist, was möglicherweise mit den »Kritischen Positionen« 1–5 zusammenhängt,



falls man nur die mehrwerthigen, d. h. zur Kettenbildung geeigneten Elemente C und O in Betracht zieht.

Dass grössere normale Ketten noch ungünstiger wirken, als Verzweigungen von kleineren, geht aus den Zahlen des Heptyl- und Octyl-Alkohols hervor; und dass beide Ursachen: grosse Kette und Verzweigung am ungünstigsten von allen wirken, zeigen die höchsten Werthe, die der secundäre Octylalkohol mit den Bromisoestern lieferte. — In den obigen Combinationen sind die Componenten relativ recht verschieden: einerseits einwerthige Alkohole, andererseits α -Bromfettsäureester. Viel geringer werden natürlich die Differenzen, wenn man die variirten Gruppen, z. B. Isopropyl, Isobutyl und Isoamyl, in grösseren Complexen beobachtet. So ergaben die Mischungen des α -Brompropionesters mit einigen substituirten Malonestern, deren Verkettungsreactionen früher¹⁾ beschrieben wurden, folgende Werthe der Contraction (–) bzw. Ausdehnung (+) in Cubikcentimetern für grammolekulare Mischungen.

Normalpropylmalonester . . .	– 0.033
Isopropylmalonester	+ 0.057
Isobutylmalonester	+ 0.056
Isoamylmalonester	– 0.022.

Es ist trotz der im Allgemeinen überhaupt kleinen Werthe immerhin bemerkenswerth, dass auch bei diesen Mischungen der Isoamylmalonester gleich nach dem Normalpropionmalonester kommt, wie es in der früher (l. c.) mitgetheilten dynamischen Scala der Verkettungserscheinungen der Fall war. Der Unterschied aber, der dort sehr deutlich zwischen Isopropyl und Isobutyl bestand, verschwindet hier. Ich werde gelegentlich noch andere im Sinne obiger Darlegungen ausgewählte Combinationen untersuchen. Zur Zeit bin ich mit den Verkettungsreactionen der ungesättigten Alkohole: Allyl-, Benzyl-, Zimmt- und Hydrozimmt-Alkohol beschäftigt.

Für die werthvolle Hilfe, welche mir bei den Arbeiten über die Alkohole die HH. Dr. E. Bernhard und stud. Steinmann geleistet haben, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

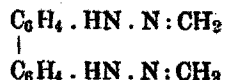
¹⁾ Diese Berichte 29, 986.

301. Carl Neuberg: Zur Erkennung und Bestimmung des Formaldehyds.

(Aus dem chem. Labor. des pathol. Instituts zu Berlin.)

[Eingegangen am 29. Juni.]

Das zuerst von E. Fischer¹⁾ erhaltene und von Arheidt²⁾ näher untersuchte *p*-Dihydrizinodiphenyl bildet, wie ich gelegentlich³⁾ gefunden habe, ein charakteristisches Hydrazon mit dem Formaldehyd, das zur qualitativen und quantitativen Ermittlung dieses Aldehyds dienen kann. Wässrige Lösungen vom Chlorhydrat der erwähnten Hydrazinbase gaben mit Formalin auch in beträchtlicher Verdünnung nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, augenblicklich beim Erwärmen auf 50–60°, einen flockigen, gelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel



entspricht.

Diese Verbindung, die bei langsamer Ausscheidung aus sehr feinen Nadelchen besteht, ist unlöslich in fetten Alkoholen, Benzol und Homologen, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigester, Anilin, Benzaldehyd, Nitrobenzol, kohlensauen und ätzenden Alkalien; von Mineralsäuren und starker Essigsäure wird sie bald zersetzt. Spurenweise wird sie von Aceton aufgenommen, doch reicht die Löslichkeit hierin zu einer Molekulargewichtsbestimmung nicht aus; die Eigenschaften der Substanz machen es aber wahrscheinlich, dass ihr ein höheres Molekulargewicht zukommt, als obiger Formel entspricht.

Zur Reindarstellung des Methylendiphenylendihydrasons muss man wie folgt verfahren. Zu einer ganz farblosen oder nöthigenfalls mit

¹⁾ Diese Berichte 9, 891.²⁾ Ann. d. Chem. 239, 208.

³⁾ Diese Beobachtung machte ich im Verlaufe einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit, in der ich gezwungen war, unter den Abbauprodukten des Hexosemoleküls ev. Formaldehyd, Acetaldehyd, Glyoxal, Glykolaldehyd, Methylglyoxal, Aceton und Furfurol neben einander nachzuweisen. Ich versuchte, die Erkennung dieser Aldehyde und Ketone mittels Hydrazinverbindungen zu bewerkstelligen und habe einen Theil derselben, soweit sie noch nicht bekannt, mit freiem Hydrazin, α -Naphthylhydrazin, Methylphenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, *p*-Bromphenylhydrazin, *p*-Nitrophenylhydrazin, Dihydrizinodiphenyl, Semicarbazid und Thiosemicarbazid erhalten. resp. bin mit ihrer Darstellung beschäftigt. Unter den bereits gewonnenen Hydrazonen befinden sich auch die im letzten Heft der Berichte von Bamberger u. Hyde beschriebenen *p*-Nitrophenylhydrazone des Formaldehyds und Acetaldehyds mit den Schmelzpunkten 180° und 128°.

Thierkohle völlig entfärbten wässrigen Lösung¹⁾ des *p*-Hydrazinodiphenylchlorhydrats setzt man bei 60° langsam unter Rühren etwas mehr als die berechnete Menge 40-proc. Formaldehyd. Die Flüssigkeit erfüllt sich augenblicklich mit einem voluminösen, hellgelben Niederschlag, der sich rasch absetzt. Man wäscht ihn an der Saugpumpe nach einander mit viel heissem Wasser, Alkohol, Aceton, absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether. Nur so behält die Substanz auch nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ihre dem Phenylglucosazon gleichende Farbe. Nach einigen Tagen dunkelt sie meist etwas nach.

Analyse der erst im Vacuum und dann bei 90° getrockneten Verbindung:

Ia. 0.2006 g Sbst.: 0.5164 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

Ib. 0.1920 g Sbst.: 0.4949 g CO₂, 0.1071 g H₂O.

IIa. 0.1870 g Sbst.: 38.7 ccm N (20°, 764 mm).

IIb. 0.2044 g Sbst.: 42.1 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₄H₁₄N₄. Ber. C 70.58, H 5.88, N 23.53.

Gef. a) » 70.21, » 6.18, » 23.80.

b) » 70.80, » 6.20, » 23.68.

Im Capillarrohr färbt sich die Substanz bei 166° orange, sintert bei etwa 202° und schmilzt unscharf bei 220° zu einer rothbraunen Masse, die sich bei 240° langsam zersetzt.

Die beschriebene Verbindung entsteht in ziemlicher Verdünnung. Formaldehydlösungen von 1:5000 färben sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen von der Lösung des salzsauren Diphenylendihydrazins momentan hellgelb, bis zur krystallinischen Abscheidung des Niederschlags muss man jedoch einige Minuten warten. Bei Verdünnungen von 1:8000 wird die Probe unsicher.

Trotzdem sie nicht die Schärfe der Phloroglucinprobe²⁾ von A. Jorissen, oder der Resorcinprobe³⁾ von Lebbin besitzt, hat sie vor diesen den Vorzug absoluter Unzweideutigkeit. Denn die durch diese Reactionen hervorgebrachten Färbungen entstehen in gleicher Weise durch Furfurol, was bei der Prüfung auf Formaldehyd bisher nicht beachtet zu sein scheint; und zwar geben eine 2-promillige Furfurolösung und eine 1-promillige Formaldehydlösung ungefähr die gleiche Färbung, die auch spectralanalytisch nicht zu unterscheiden ist. Andere Aldehyde oder Ketone geben aber mit salzsaurem Diphenyl-

¹⁾ Verwendet man die schwach gelbliche Lösung des nicht durch mehrfaches Umkrystallisiren gut gereinigten Chlorhydrats, so wird mit dem Hydrazon zugleich ein schwer entfernbarer gelber Farbstoff gefällt; man erkennt dieses daran, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit jetzt rein weiss ist.

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, 167.

³⁾ Pharmaceutische Zeitung 1896, No. 31 u. 1897, No. 2.

dihydrazin in gehöriger Verdünnung überhaupt keine oder in Alkohol leicht lösliche Verbindungen. Man setzt daher zu der zu prüfenden Flüssigkeit, wenn andere Aldehyde oder Ketone zu vermuthen sind, das doppelte Volumen Alkohol, wodurch die Schärfe der Reaction nicht beeinträchtigt wird. Ist wenig Formaldehyd neben viel anderen Aldehyden oder Ketonen zugegen, so kocht man die durch das Hydrazinsalz gefällten Verbindungen mit starkem Alkohol aus, bis der Rückstand rein gelb ist.

Die Entstehung des beschriebenen Hydrazons kann daher zu einem sicheren und bequemen Nachweis des Formaldehyds dienen, zumal das benötigte Dihydrazinodiphenylchlorhydrat nach beiden für die Gewinnung monosubstituierter aromatischer Hydrazine gebräuchlichen Methoden leicht aus Benzidin zugänglich ist. Uebrigens ist für den qualitativen Nachweis nicht zu geringer Formaldehydmengen die Reindarstellung des Hydrazinchlorhydrats nicht erforderlich. Es genügt, in einem Reagenzglase eine Messerspitze Benzidin in Salzsäure zu lösen, nach dem Erkalten unter Kühlung durch fließendes Wasser mit Nitrit (nach Augenmaass) zu versetzen und das Diazochlorid zu einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure zu fügen; nach kurzem Stehen kocht man mit wenig Thierkohle auf. Das klare Filtrat enthält genügend Hydrazinchlorhydrat, doch nimmt die Formaldehydverbindung dann manchmal (in Folge Anwesenheit von Zinnverbindungen?) einen orangeröthen Farbenton an.

Wässrige Lösungen des reinen Diphenylendihydrazinchlorhydrats sind nicht völlig unzersetzt haltbar. Nach einiger Zeit scheidet sich stets ein rothbrauner Bodensatz ab, die über ihm stehende klare Flüssigkeit aber bleibt monatelang brauchbar.

Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung ist dagegen nur reinstes, mehrfach umkrystallisiertes, salzsaures Dihydrazinodiphenyl¹⁾ zu verwenden. Man verfährt hier so, dass man zu einer kalten, wässrigen Lösung desselben langsam und unter beständigem Rühren die formaldehydhaltige Flüssigkeit setzt und im Verlauf einer Viertelstunde sehr allmählich auf 50—60° erwärmt. Man lässt nun absitzen und filtrirt ohne weiteren Verzug am besten in einen Gooch-Tiegel an der Saugpumpe. Man wäscht das Hydrazon erst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und absolutem Aether und trocknet im Schrank bei 90°. Dabei muss der Tiegelinhalt seine hellgelbe Farbe bewahren.

Nur dann und bei gehöriger Verdünnung erhält man brauchbare Resultate. Letztere ist so zu wählen, dass die Lösung 1—2 Theile Formaldehyd auf 1000 Theile Wasser enthält.

20.0 ccm einer Lösung, deren Gehalt an Formaldehyd durch Titration mit Ammoniak zu 1.4400 g im Liter ermittelt war, ergaben:

¹⁾ Dasselbe muss sich in Wasser ohne Rückstand farblos lösen.

I. 0.2258 g Hydrazon	} im Durchschnitt 0.2253 g = 0.0284 g Formaldehyd, statt 0.0288 g = 98.62 pCt. der Theorie.
II. 0.2245 g »	
III. 0.2261 g »	

Trotz dieses Fehlers, der mit zunehmender Concentration wächst, kann man sich der Methode mit Vortheil bedienen, wenn man den Formaldehyd in Gemischen mit beliebigen Aldehyden, Ketonen oder Säuren etc. quantitativ bestimmen will, wo die titrimetrischen Verfahren versagen.

In diesen Fällen setzt man vor Zugabe des *p*-Dihydrazinodiphenylchlorhydrats zu der zu prüfenden Flüssigkeit das gleiche bis doppelte Volumen absoluten Aethyl- oder besser Methyl-Alkohols, je nach der Menge anderer Bestandtheile, und verfährt im Uebrigen, wie für reine Aldehydlösungen angegeben ist.

So z. B. wurde gefunden aus einem Gemisch von

	20 ccm der erwähnten Formaldehydlösung	} 0.2260 g Hydrazon
	10 ccm 2 ‰ Furfurol	
I.	10 ccm 5 ‰ Acetaldehyd	
	10 ccm 5 ‰ Essigsäure	
	80 ccm Alkohol	
und	20 ccm derselben Formaldehydlösung	} 0.2249 g Hydrazon.
	10 ccm 1 ‰ Aceton	
II.	10 ccm 1 ‰ Diäthylketon	
	60 ccm Alkohol	

Sind ausser Formaldehyd keine auf das Hydrazinsalz, Jod und Thiosulfat wirkenden Körper zugegen, so kann man den Aldehyd auch titrimetrisch bestimmen, indem man in der vom Methylendiphenylendihydrazin durch Filtration getrennten Flüssigkeit das nicht verbrauchte Hydrazin nach der Methode von E. v. Meyer¹⁾ mittels Jod und Thiosulfat zurücktitrirt. Doch muss man auch hierbei sehr grosse Verdünnungen anwenden und wird sich daher bequemer der schönen Methode von Blank und Finkenbeiner²⁾ bedienen.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 86 (II), 115.

²⁾ Diese Berichte 31, 2979.

302. S. Tanatar: Zur Frage betreffs der Umwandlung
des Trimethylens in Propylen.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich gefunden, dass die Umwandlung des Trimethylens in Propylen durch Erhitzen noch schärfer bewiesen werden kann, wenn das entstehende Propylen in Propylenbromid übergeführt wird. Bisher habe ich das Propylen durch die Bildung des Isopropylalkohols constatirt. Es konnte aber dieser Alkohol nicht durchaus wasserfrei abgeschieden und analysirt werden und musste indirect — einerseits durch die Bildung des Acetons bei der Oxydation, andererseits des Isopropyljodids bei Einwirkung von Phosphorjodid — identificirt werden¹⁾.

Der Hauptnachtheil dieser Methode liegt aber darin, dass Propylen und Trimethylen gleich leicht von Schwefelsäure absorbirt werden, sodass man das beim Erhitzen unverändert gebliebene Trimethylen nicht vom Propylen trennen und wieder der Hitze aussetzen kann. Ich habe nun gefunden, dass beim raschen Durchleiten (6—7 L per Stunde) eines Gemisches von Propylen und Trimethylen durch abgekühltes Brom fast alles Trimethylen unverändert durchgeht, während Propylen vollständig absorbirt wird. Dies gewährt den Vortheil, dass unverändertes Trimethylen wieder und wieder durch die Erhitzungsrohre geleitet und dabei entstehendes Propylen wieder mit derselben Portion von Brom absorbirt werden kann. Auf diese Weise gelingt es wirklich, das Trimethylen beinahe vollständig in Propylen überzuführen, wie die folgenden Versuche zeigen. Die Bedenken gegen die Beweiskraft dieser Methode zur Constatirung des Entstehens von Propylen — Bedenken, welche die Angabe Gustavson's²⁾ erregen kann, dass reines Trimethylen mit Brom etwas Propylenbromid erzeugen könne, — werden beseitigt durch meine von der seinigen abweichende Art zu verfahren, durch die quantitativen Ergebnisse meiner Versuche und durch einen am Schlusse beschriebenen Controllversuch.

1. 5 L reines (mit Brom gereinigtes, Chamäleon in 27 Stunden nicht angreifendes) Trimethylen leitete ich aus einem Gasometer durch Trockenröhren und Erhitzungsrohr in einen anderen Gasometer. Das aufgesammelte Gas trieb ich mit der Geschwindigkeit von 6 L in der Stunde durch eine einfache Waschflasche mit eiskaltem und vor Licht geschütztem Brom³⁾, und eine zweite, mit Natronlauge beschickte Flasche

¹⁾ Diese Berichte 29, 1297 und 32, 702.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 59, 302.

³⁾ Zur Erleichterung der Trennung der Bromide von überschüssigem Brom nehme ich nur 2—3-mal mehr Brom, als zur vollständigen Bindung von Trimethylen nöthig ist.

in den ersten Gasometer zurück, um von Neuem durch das Erhitzungsrohr etc. zu leiten und so fortzufahren, bis nur 1 L Gas zurückgeblieben ist. Um nun die gebildeten Bromide abzuscheiden, behandelte ich deren Bromlösung mit verdünnter Natronlauge¹⁾, bis zum Verschwinden des freien Broms. Die farblosen Bromide habe ich dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Ich erhielt 10 g Bromide, von denen beim Fractioniren 7 g bei 141—143° siedeten.

In diesem Antheile wurden 78.58 pCt. Brom gefunden, während Propylenbromid bei 142° siedet und 79.2 pCt. Brom enthält. Selbstverständlich enthielten die niedriger und höher siedenden Antheile noch eine erhebliche Menge von derselben Substanz, sodass man annehmen kann, dass die Bromide 80—90 pCt. an Propylenbromid enthielten. Bei diesem Versuche musste aber viel Gas verloren gehen (4 L Gas können theoretisch beinahe 20 g Bromide ergeben): erstens durch die Löslichkeit des Gases in Wasser, zweitens bei der Auswechslung der Gasometer, Unterbrechung der Erhitzung und Verdrängen der Luft aus den Apparaten. Der zweite, etwas abgeänderte Versuch fiel auch in dieser Hinsicht befriedigend aus.

2. Es wurden 7.5 L reines Trimethylen in Arbeit genommen und ebenso verfahren wie im ersten Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass die aus dem Erhitzungsrohre tretenden Gase direct in Brom eingeleitet wurden und dann durch eine Waschflasche mit Natronlauge in den zweiten Gasometer gelangten. Man beobachtet, dass das Volum des Gases abnimmt. Nach dem Verdrängen des Gases aus dem ersten Gasometer wurden nun die Gasometer rasch gewechselt, und die Operation dauerte im Ganzen 4 Stunden. Es war also das Gas ziemlich rasch durch den Apparat getrieben. Um den durch Löslichkeit der Gase bedingten Verlust zu vermindern, benutzte ich zum Verdrängen des Gases das abfließende Wasser des zweiten Gasometers, soweit es hinreichte. In diesem Versuche habe ich 35 g trockner Bromide bekommen, von denen 25.5 g bei 141—143° siedeten. Bis 140° gingen 4 g über²⁾ und von 143—166° 3.5 g. Die Brom-

¹⁾ Aus begrifflichen Gründen habe ich diesem Verfahren den Vorzug gegeben.

²⁾ Dieser Antheil enthält vielleicht Aethylenbromid. Vergl. Menschutkin und Wolkow, diese Berichte 31, 3067 und Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch., Sitzungsprotocoll vom 1./13. April 1899. Eine kleine Menge Aethylen kann sich gebildet haben in Folge zeit- und stellenweiser zu starker Erhitzung. Menschutkin und Wolkow haben zuerst gefunden, dass reines erhitztes Trimethylen bei der Einwirkung des Broms nur Trimethylenbromid bilde. Jetzt finden dieselben Forscher, dass dabei ein Gemisch von Bromiden entsteht, welches von 130—166° siedet und kein Propylenbromid, sondern Aethylenbromid enthält. Dieselben Forscher haben aber bei ihren ersten

Bestimmung in dem bei 141—143° siedenden Antheile ergab 78.99 pCt. Brom.

Es musste noch die Frage entschieden werden, ob nicht bei der gleichen Behandlung (mit Brom etc.) des reinen unerhitzten Trimethylens eine erhebliche Menge Propylenbromid sich bildet. Der folgende Versuch zeigt, dass Trimethylen dabei sich ganz anders verhält.

3. Es wurde versucht, 3.5 L Trimethylen mit Brom zu verbinden. Da die Vorversuche zeigten, dass die Einwirkung des abgekühlten Broms allzu langsam ist, so habe ich bei Zimmertemperatur (20°) gearbeitet und das Brom vor dem Tageslichte nicht geschützt. Dennoch wurden in 4 Stunden nur $\frac{3}{4}$ L Gas absorbirt. Dann liess ich das Gas noch 3 Stunden am Sonnenlichte durch Brom streichen. Es blieben noch 2 L Gas unabsorbirt; diesen Rest sammelte ich in einem Kolben, setzte das Brom hinzu, verstopfte und liess 24 Stunden stehen. Nach der Behandlung mit Natronlauge habe ich 11.5 g trockener Bromide erhalten. Bei der Destillation gingen bis 155° 2.5 g über, von 155°—166° 7 g, und es hinterblieb ein noch höher siedender Antheil in der Menge von 2 g. Da bei der Reaction die Bildung von Bromwasserstoff wahrnehmbar ist, so enthält wahrscheinlich die letzte Portion Substitutionsproducte des Trimethylenbromids. Ich kann nicht bestimmt sagen, ob in der ersten Portion Propylenbromid enthalten ist. Wenn auch etwas Propylenbromid in dieser Portion enthalten sein sollte ¹⁾, so bietet doch die Reaction des Broms auf Trimethylen ein ganz anderes Bild, als die Reaction des Broms auf vorher erhitztes Trimethylen, sodass es ausser Zweifel erscheint, dass Trimethylen beim Erhitzen in Propylen übergeht.

Odessa, Chem. Laboratorium der Universität, $\frac{4.}{16.}$ Juni 1899.

Versuchen die Bildung des Aethylens nur bei überaus starker Erhitzung des Trimethylens beobachtet, sonst aber nur die Producte des Trimethylens (dessen Bromid und Propylalkohol) erhalten. Dass der von mir isolirte, niedrig siedende Alkohol Isopropylalkohol ist, beweist sein Verhalten bei der Oxydation und der Einwirkung von Phosphorjodid.

¹⁾ Menschutkin und Wolkow scheinen nicht zuzugeben, dass aus Trimethylen Propylenbromid entstehen kann. Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. a. a. O.

303. L. Vanino und L. Seemann:
 Untersuchungen über das Gold. (I. Mittheilung.)
 Zur quantitativen Bestimmung des Goldes und über seine
 Trennung von Platin und Iridium.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

An die in neuerer Zeit wegen ihrer Einfachheit und bequemen Ausführbarkeit vorgeschlagene Methode, Gold mit alkalischer Formaldehydlösung quantitativ zu bestimmen, möchten wir eine zweite anreihen, welche an Genauigkeit und bequemer Ausführbarkeit nicht nur der Formaldehydmethode, sondern auch allen übrigen an die Seite gestellt werden darf.

Diese Methode gründet sich darauf, dass Goldchloridlösung mittels Wasserstoffsperoxyd und Kali- bzw. Natron-Lauge zu metallischem Gold reducirt wird. Der Verlauf der Reaction ist hier ein augenblicklicher und selbst in der Kälte in wenigen Minuten beendet, während die Fällung mit Ferrosulfat oder Oxalsäure eine Zeitdauer von zwei, bzw. zwölf Stunden beansprucht, ein Umstand, der sehr für die vorgeschlagene Methode spricht, welche Resultate von genügender Genauigkeit liefert.

In der Literatur¹⁾ finden wir nur die Angabe, dass Goldchlorid durch Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung nach der Formel $2 \text{AuCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{Au} + 6 \text{O} + 6 \text{HCl}$ gefällt wird. Diese Reaction bedarf jedoch einer längeren Zeitdauer und ist quantitativ noch nicht versucht worden. In alkalischer Lösung aber scheidet sich das Gold in kürzester Zeit schon in der Kälte quantitativ als schwarzer Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen zusammenballt und eine rothbraune Farbe annimmt. Die Reaction ist von einer stürmischen Sauerstoffentwicklung begleitet. Sie dürfte nach folgendem Formelbild verlaufen:



Beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen empfiehlt es sich, nach der Fällung kurz zu erwärmen und nach dem Erwärmen Salzsäure hinzuzufügen, um den Niederschlag in einer leicht filtrirbaren Form zu erhalten. Es ist darauf zu achten, erst nach dem Erwärmen Salzsäure hinzuzugeben, da sonst bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd durch entstehendes Chlor etwas Gold in Lösung gehen könnte.

¹⁾ Muspratt 3, 1819.

Wir theilen in Folgendem die Resultate unserer Analysen mit:

1. Goldbestimmung mit alkalischer Formaldehydlösung, wobei das angewandte Goldchlorid wie bei den folgenden Versuchen 0.16649 betrug:
Theorie: 64.96 pCt.¹⁾ Gefunden: Gold 0.1086 g = 65.28 pCt.
2. Mit H₂O₂ und NaOH:
Gold 0.1082 g = 64.98 pCt.

Bei den folgenden Analysen betrug das angewandte Goldchlorid: 0.4787.
Mit H₂O₂ und NaOH in der Wärme:

Gold: 0.3112 g = 65.00 pCt. 0.3120 g = 65.17 pCt.

Nach ¼ Stunde in der Kälte:

Gold: 0.3112 g = 65.21 pCt. 0.3099 g = 64.73 pCt.

Methode mit FeSO₄:

Gold: 0.3098 g = 64.71 pCt.

Wir versuchten auch das Gold im officinellen Auro-Natriumchloratum nach unserer Methode zu bestimmen, weil die officinelle Methode²⁾ auf praktische Schwierigkeiten stößt, da es bei der Art der Ausführung ausserordentlich schwer zu vermeiden ist, dass entweichende Spuren Decrepitationswasser ein heftiges Umherschleudern der einzelnen Theilchen des Präparates bewirken. Jedoch hatten mehrere Versuche nicht den gewünschten Erfolg, während bekanntlich die Methode mit Alkali und Formaldehyd³⁾ glatt verläuft.

Das Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge in der That sowohl ein vorzügliches Reagens auf Gold, als auch ein zuverlässiges Mittel zur quantitativen Bestimmung desselben ist, geht auch aus der folgenden Tabelle (S. 1970—1971) hervor, welche die relative Empfindlichkeit der wichtigsten Goldreactionen anzeigt. Angewandt wurden immer 10 ccm Flüssigkeit, wobei der Gehalt an Gold 0.003, 0.0015 etc. betrug. Die Reactionen wurden in der Kälte ausgeführt, die Reactionsdauer betrug ca. 5 Minuten. Zur Ergänzung der Tabelle sei bemerkt, dass Natriumnitrit bei 0.003 eine allmählich braune Färbung, Natriumcarbonat in der Wärme eine blaugrüne Färbung hervorbrachte, während Oxalsäure und schweflige Säure bei genannter Zeitdauer garnicht in Reaction traten.

Während unserer Arbeit sind wir durch die Literatur⁴⁾ auf eine Goldreaction aufmerksam gemacht worden, welche von dem Autor als eine der empfindlichsten angegeben wird; sie soll noch den Nachweis in einer Verdünnung 1:1000000 ermöglichen. Es war nun selbstverständlich, diese Reaction in den Kreis unserer Betrachtungen

¹⁾ Atomgewichte, diese Berichte 32, Heft 1.

²⁾ Pharm. Centralhalle 1890, 31, 558.

³⁾ Vanino, Zur Best. des Goldes im Aur.-natr.-chlor, Pharm. Centralhalle 1899.

⁴⁾ Pharm. Centralhalle 27, 321.

Goldgehalt	0.008 g	0.0015 g	0.0012 g	0.0009 g	0.0006 g
Ferrosulfat	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	Blaufärbung
Formaldehyd mit Kalilauge	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag
Mercuronitrat	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag
Schwefelammonium	dunkelgelbe Färbung	—	—	—	—
Schwefelwasserstoff	braun-schwarzer Niederschlag	dunkelbraune Färbung	dunkelbraune Färbung	dunkelbraune Färbung	hellbraune Färbung
Unterphosphorige Säure	rothbrauner Niederschlag	bläuliche Färbung	schwach bläuliche Färbung	—	—
Wasserstoffsperoxyd mit Kalilauge	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	schwarzer Niederschlag	dunkelblaue Färbung
Zinnchlorür	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	brauner Niederschlag	Braunfärbung

zu ziehen. Die Ausführung ist folgender Art. »Zu einigen Tropfen einer verdünnten Goldlösung giebt man einige Tropfen einer Lösung von Arsensäure, 2—3 Tropfen Eisenchlorid und 2—3 Tropfen Salzsäure, verdünnt mit 100 ccm Wasser und fügt ein Stückchen Zink hinzu; die Flüssigkeit nimmt nun rund um das Zink alsbald eine purpurne Färbung an, welche sich beim Bewegen der Flüssigkeit in derselben verbreitet und diese rosa oder purpurn färbt; diese Färbung erhält sich während einer halben Stunde.« Unsere Untersuchung bestätigte nun, dass diese Reaction in der That zu den schärfsten und empfindlichsten gehört, jedoch konnten wir eine Intensität der Reaction, wie sie vom Autor angegeben wird, nicht beobachten. Bei einem Goldgehalt von 0.00008 g in 10 ccm Flüssigkeit nahm die Flüssigkeit

0.0003 g	0.00015	0.00012 g	0.00009 g	0.00006 g	0.00003 g
stahlblaue Färbung mit Oberflächenschimmer	bläuliche Färbung	bläuliche Färbung	bläuliche Färbung	bläuliche Färbung, äusserst schwach	—
Dunkelviolett-färbung	Dunkelviolett-färbung	im durchfallenden Licht schwach violett, im auffallenden stärker	im durchfallenden Licht schwach violett	schwach schwärzlicher Schimmer, keine deutliche Reaction	—
Graufärbung von feinst vertheiltem Quecksilber	Graufärbung	Graufärbung	Graufärbung	Graufärbung	—
—	—	—	—	—	—
schwache Braunfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	im auffallenden Licht gelblich, im durchfallenden farblos	—	—
—	—	—	—	—	—
Blaufärbung	Blaufärbung	Blaufärbung	Blaufärbung	bläuliche Färbung, deutliche Reaction	schwach röthliche Färbung mit bläulichem Schimmer
Braunfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	Gelbfärbung	gelbliche Färbung	—

nach ca. $\frac{1}{4}$ Stunde eine schöne röthliche Färbung an. Bei einem Gehalt von 0.000015 g Gold jedoch blieb die Reaction aus.

Mittels Wasserstoffsperoxyd und Kalilauge versuchten wir auch, Silber quantitativ zu bestimmen. Verwendet wurden 50 ccm einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Lösung, welche 0.54 Ag enthält. Es ergaben sich nach scharfem Glühen folgende Zahlen:

Silber: 0.5420 g = 63.73 pCt. 0.5420 g = 63.73 pCt.

Theorie: 63.50 pCt.

Da Platin von Wasserstoffsperoxyd und Kalilauge in der Kälte nicht gefällt wird, so haben wir auch Trennungen von Gold und Platin versucht. Die Reaction gelingt. Man fällt das Gold auf die oben beschriebene Weise und bestimmt im Filtrate das Platin, indem

man es mit Schwefelwasserstoff abscheidet, glüht und als metallisches Platin zur Wägung bringt, eine Bestimmung, welche nach unserer Erfahrung empfehlenswerther ist, als die gewöhnliche mit Ferrosulfat ausgeführte. Wir erhielten folgende Resultate:

- I. Angewandtes Goldchlorid: 0.8283 g.
 Theorie: Gold = 64.96 pCt.
 Gefunden: » 0.2130 g = 64.88 pCt.
 Angewandtes Platinchlorid: 0.3789 g.
 Theorie: Platin = 57.87 pCt.
 Gefunden: » 0.2198 g = 58.01 pCt.
- II. Angewandtes Goldchlorid: 0.1554 g.
 Theorie: Gold = 64.96 pCt.
 Gefunden: » 0.1013 g = 65.18 pCt.
 Angewandtes Platinchlorid: 0.2852 g.
 Theorie: Platin = 57.87 pCt.
 Gefunden: » 0.1658 g = 58.13 pCt.

Auf diese Weise lässt sich auch Gold von Iridium trennen, während Ruthenium sich nach der gleichen Methode von Gold nicht trennen lässt, da Rutheniumchloridlösung gegen Wasserstoffsperoxyd und Kalilauge reagirt. Eine Lösung von Gold- und Iridium-Chlorid, welche 0.2647 g Goldchlorid enthielt, ergab:

Gold: 0.1716 g = 64.82 pCt. 0.1718 g = 64.90 pCt.
 Theorie: Gold = 64.96 pCt.

Berichtigung.

Jahrgang 32, S. 1426, Z. 9 v. o. lies: »C 70.92« statt »C 72.92«.

Sitzung vom 10. Juli 1899.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung ihr Mitglied

DR. GEORG GIEBE

zu Höchst a. M. durch den Tod verloren hat.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hr. Prof. Dr. Th. von Seliwanoff aus Nowoja Alexandria.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Hr. Calvert, Sidney, Prof., Missouri;

» Bazlen, Dr. M., Ludwigshafen;

» Schoenbeck, F., } Marburg;

» Bellach, V., }

» Terwogt, P. C. E. Meerum, Amsterdam;

» Seyfferth, Dr. E., Troisdorf;

» Lee, Th. H., Brasilien;

» Brühl, E.,

Frl. Samuelsohn, M., } Bern;

Hr. Webel, F.,

» Stange, Dr. O., Leverkusen;

» Prager, Dr. B., Berlin;

» Gilbert, A., } Göttingen;

» Stechele, F., }

» Schlenker, J., Berlin;

» Peritz, Dr. G., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

von Rücker, Hermann, Lausanne, chem. Institut (durch
H. Brunner und J. J. Koch);

Henle, Franz, { München, Arcisstr. 1 (durch
Emmerich, Wilhelm, { J. Thiele und W. Koenigs);
Lessing, Rudolf,

Weber, H., Heidelberg, Plöck 23 (durch P. Jannasch und
K. Auwers);

Levin, Otto, Göttingen, Obere Karspüle 27 (durch O.
Wallach und A. Kötz);

Kassner, Prof. Dr. Georg, Münster i. W. (durch H. Sal-
kowski und W. Hittorf);

Winter, Ernst, { München, Arcisstr. 1 (durch J. Thiele
Schlenk, Oskar, { und K. Bernhart);

Müller, Carl, Berlin NW., Wilsnackerstr. 17 (durch
C. Liebermann und R. Wolfenstein).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

957. Valenta, Eduard. Photographische Chemie und Chemikalienkunde.
II. Theil. Organische Chemie. Halle a. S. 1899.
974. Richter, M. M. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Lfg. 1. Ham-
burg und Leipzig 1899.
975. Greshoff, M. Tweede Verslag van het onderzoek naar de planten-
stoffen van Nederlandsch-Indië. Batavia — s'Gravenhage. 1898.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

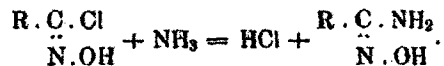
Mittheilungen.

304. A. Werner und C. Bloch: Ueber *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid und Umwandlungsproducte desselben.

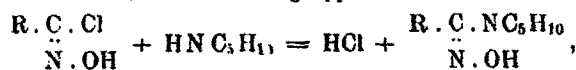
(Eingegangen am 26. Juni.)

Die folgende Untersuchung liefert einen Beitrag zur Chemie der Hydroximsäurechloride; sie hat den Zweck, an einem Beispiel zu zeigen, in wie verschiedenartiger Weise man mit Hilfe dieser Verbindungen zu neuen Körperklassen gelangen kann.

Durch die früher veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ ist gezeigt worden, dass man durch Einwirkung von Ammoniak sehr glatt Amidoxime darstellen kann.

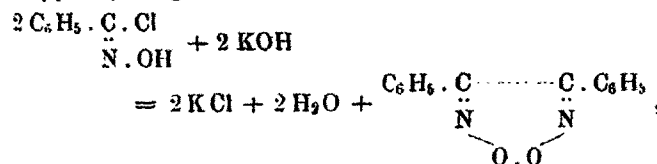


Die Uebertragung dieser Reaction auf primäre und secundäre Amine (sowohl fette als auch aromatische) gestattet die Darstellung der verschiedensten, in der Amidogruppe substituirtcn Amidoxime,

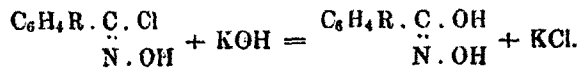


was von praktischem Werth ist, weil diese Körper bis jetzt nur auf dem Wege über die Thiamide²⁾ zugänglich waren.

Die Hydroximsäurechloride sind sehr empfindlich gegenüber Alkalien und Alkalicarbonaten; das vorwiegende Reactionsproduct der unter dieser Einwirkung erfolgenden Veränderung derselben hat benzildioximhyperoxyartige Constitution:



während nur ein geringer Procentsatz des Hydroximsäurechlorids in Hydroxamsäure übergeht.



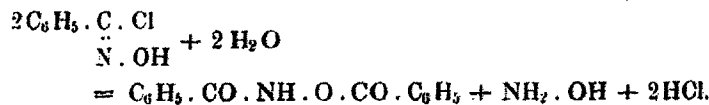
Die Benzildioximhyperoxyde sind wichtige Ausgangsmaterialien zur Erforschung der stereochemischen Verhältnisse der Benzil-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2193, 2874.

²⁾ Müller, diese Berichte 22, 2406.

Benzoylchlorid zu benzoyliren, nur Dibenzenylazoxim und zwar in theoretischer Ausbeute gewonnen.

Wieder abweichend von den bis jetzt besprochenen Zersetzungsreactionen erscheint die Veränderung, die Benzhydroximsäurechlorid beim längeren Aufbewahren gezeigt hat, wobei als Hauptproduct Benzoylbenzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, beobachtet worden ist, wahrscheinlich in Folge des Zutritts geringer Mengen von Feuchtigkeit.

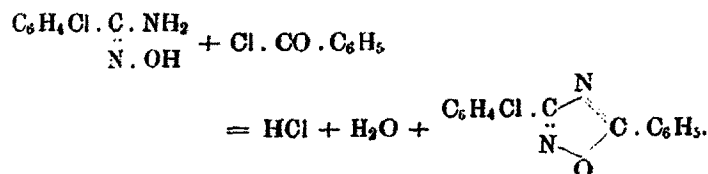


Auch damit scheinen die Variationen in den möglichen Zersetzungsreactionen der Hydroximsäurechloride nicht erschöpft zu sein, doch bedürfen die darauf bezüglichen Beobachtungen noch weiterer Bestätigung.

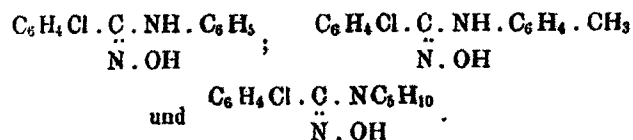
Die Untersuchung der soeben für die Hydroximsäurechloride im Allgemeinen entwickelten Reactionsverhältnisse beim *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid bildet den Gegenstand des experimentellen Theiles dieser Mittheilung.

Das *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid (aus *o*-Chlorbenzaloxim und Chlor erhalten) konnte nicht in fester Form gewonnen werden, weshalb die Reactionen mit dem durch Chlorirung entstehenden Rohproduct durchgeführt wurden, wobei die Resultate sehr befriedigende waren.

Durch Einwirkung von Ammoniak erhielten wir das Amidoxim, $C_6H_4Cl \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{N \cdot OH}{C}} \cdot NH_2$, welches mit Benzoylchlorid in *o*-Chlordibenzylazoxim verwandelt wurde.



Anilin, *o*-Toluidin und Piperidin reagiren mit dem Hydroximsäurechlorid unter Bildung der Verbindungen:



o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{Cl}$.

o-Chlorbenzaldoxim wird in Chloroform (10-fache Gewichtsmenge) aufgenommen und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigt. Die Chloroformlösung färbt sich zunächst hellblau, dann grün und schliesslich gelb, wobei starke Chlorwasserstoffentwicklung den energischen Verlauf der Reaction anzeigt. Das Chloroform wird auf dem Wasserbade abdestillirt; der ölige Rückstand setzt zuweilen geringe Mengen von Krystallen vom Schmelzpunkt $55-56^\circ$ ab, in den meisten Fällen bleibt jedoch ein nicht erstarrendes Oel zurück. Da eine Reinigung durch Destillation wegen Zersetzung nicht möglich ist, muss davon abgesehen werden, ein mit allen Kriterien der Reinheit versehenes Product zu isoliren. Dass das vorliegende Oel fast reines *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid ist, ergibt sich aus den zahlreichen Umsetzungen, die mit demselben in sehr glatter Weise durchgeführt werden können. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, dass in dem öligen Product ein Gemisch der beiden Stereoisomeren,



vorliegt. Wir werden im Folgenden das Oel kurzweg als *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid bezeichnen.

o-Chlorbenzenylamidoxim, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$

10 g *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid werden mit der 10-fachen Menge alkoholischem Ammoniak vermischt; es scheidet sich Chlorammonium aus, von dem man abfiltrirt. Verdampft man den Alkohol, so hinterbleibt ein zäher Rückstand, den man mit Salzsäure auszieht. Ein geringer, in Salzsäure unlöslicher Rückstand, der sehr wahrscheinlich Dichlorbenzidioximhyperoxyd ist, wird am besten durch Ausäthern entfernt; die salzsaure Lösung wird mit Kalilauge alkalisch gemacht, noch einmal ausgeäthert und hierauf aus derselben durch Sättigen mit Kohlendioxyd das Amidoxim ausgefällt. Es erscheint in Form eines Oeles, welches mit Aether aufgenommen wird und nach dem Verdunsten des Aethers bald erstarrt. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man nadelige Krystalle vom Schmp. 117° ; aus Alkohol bilden sich dicke Säulen, die oft kreuzweise mit einander vereinigt sind.

Das Amidoxim löst sich sowohl in Säuren als auch in Laugen auf, bei längerem Kochen in alkalischer Lösung bemerkt man geringe Ammoniakentwicklung. In Aether, Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig ist es leicht löslich, weniger in heissem und sehr wenig in kaltem Wasser.

0.104 g Sbst.: 0.1796 g CO_2 , 0.0389 g H_2O .
 $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{OCl}$. Ber. C 49.27, H 4.10.
 Gef. » 48.90, » 4.32.

Das salzsaure Salz, durch Absättigen der wässrigen Lösung mit verdünnter Salzsäure und nachheriges Eindampfen gewonnen, kann aus seiner alkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether in glänzenden, kleinen Nadelchen erhalten werden, die den Schmp. 225° zeigen.

0.1252 g Sbst.: 0.1734 g AgCl.

$C_7H_5N_2OCl_2$. Ber. Cl 34.3. Gef. Cl 34.50.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in anderen organischen Lösungsmitteln dagegen schwer, beziehentlich unlöslich.

Das Nitrat des Amidoxims krystallisiert bei langsamer Concentration seiner wässrigen Lösung in kleinen Nadeln, die bei 237° schmelzen. Es zeigt ganz die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Chlorhydrat.

0.1039 g Sbst.: 26.4 ccm N (16°, 718 mm).

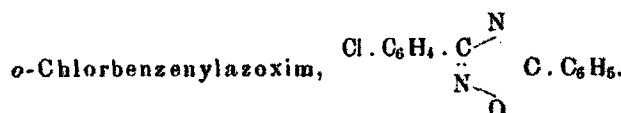
$C_7H_5ClN_3O_4$. Ber. N 27.97. Gef. N 27.87.

Benzoyl ester, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot COC_6H_5) \cdot NH_2$.

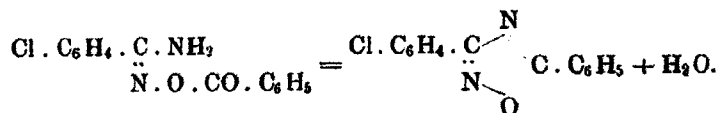
Das Amidoxim wird in ätzalkalischer Lösung nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid in Reaction gebracht. Es scheidet sich das Reactionsproduct in erbsengrossen Körnern ab, die abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgekocht und aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Verbindung wird hierbei in derben Nadeln, Schmp. 162°, erhalten. In verdünnten Säuren löst sich der Benzoyl ester, in Alkalien und Wasser ist er unlöslich; Aether, Alkohol und Eisessig lösen ihn reichlich, Ligroin und Benzol nur spärlich auf.

0.1002 g Sbst.: 9 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{14}H_{11}ClN_2O_3$. Ber. N 10.2. Gef. N 10.05.



Der soeben beschriebene Benzoyl ester geht, wenn er geschmolzen wird, oder auch wenn man dessen alkoholische Lösung längere Zeit im Sieden erhält, unter Wasserabspaltung in den Azoximkörper über:



Derselbe bildet weisse Nadelchen, die bei 165° schmelzen. In Aether und Eisessig ist er leicht, in Benzol, Ligroin und Alkohol schwer löslich.

0.1006 g Sbst.: 9.9 ccm N (15°, 722 mm).

$C_{14}H_9ClN_2O$. Ber. N 10.91. Gef. N 10.84.

o-Chlorbenzylanilidoxim, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid wird in absolut ätherischer Lösung mit etwas mehr, als der gleichen Menge Anilin am Rückflusskühler digerirt. Die ätherische Lösung wird vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin befreit, der Aether verdampft und der Rückstand in Salzsäure aufgenommen. Die durch Ausäthern gereinigte salzsaure Lösung wird mit Alkali übersättigt, das hierdurch ausgeschiedene Anilin mit Hülfe von Aether ausgezogen und aus der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd das Anilidoxim ausgefällt; es wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in seidglänzenden Nadeln vom Schnmp. 140° erhalten.

Die Verbindung ist sowohl in Säuren als auch in Alkalien löslich; Aether und Alkohol nehmen sie leicht auf, in Wasser, Ligroïn und Eisessig ist das Anilidoxim schwer löslich.

0.1156 g Sbst.: 10.3 ccm N (13° , 730 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.06.

o-Chlorbenzyl-*o*-toluidoxim,
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Die Darstellung wird in genau derselben Weise durchgeführt, wie diejenige des Anilidoxims. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man Nadeln, die bei 173° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie das niedrigere Homologe.

0.1045 g Sbst.: 9 ccm N (13° , 729 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$. Ber. N 9.9. Gef. N 9.7.

o-Chlorbenzylpiperidoxim, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$.

Auch die Darstellung dieser Verbindung unterscheidet sich in nichts von derjenigen der beiden vorhergehenden substituirten Amidoxime. Das Piperidoxim bildet schön ausgebildete, glänzende Rhomboëder, der Schmelzpunkt desselben liegt bei 165° . In Säuren und Alkalien ist es löslich, in Wasser dagegen unlöslich; Aether und Alkohol lösen es leicht, Ligroïn und Eisessig schwer.

0.996 g Sbst.: 9.8 ccm N (18° , 730 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OCl}$. Ber. N 10.83. Gef. N 11.11.

o-Dichlordibenzylazoxim,

$$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}.$$

o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid wird in einem Kölbchen langsam über freier Flamme erhitzt, bis es in's Sieden geräth. Es macht sich dann eine sehr starke Gasentwicklung bemerkbar, die längere Zeit anhält und die man von Zeit zu Zeit durch mässiges

Erwärmen unterstützen kann. Nach dem Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt sehr bald zu einem mit Oel durchtränkten Krystallbrei; die vom Oel durch Absaugen getrennten Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Das gewonnene Product bildet verfilzte Nadelchen, die den Schmp. 93° zeigen, und ist, wie die Analyse zeigt, das Dichlordibenzylazoxim.

0.0947 g Sbst.: 8.25 ccm N (15° , 720 mm).

0.0992 g Sbst.: 0.2097 g CO_2 , 0.0225 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{OCl}_2$. Ber. C 57.73, H 2.75, N 9.6.

Gef. » 57.60, » 2.52, » 9.45.

o-Dichlorbenzildioximhyperoxyd, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{O}$

Versucht man, das *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid durch Kochen mit Sodalösung in Dioximhyperoxyd zu verwandeln, so erhält man sehr schlechte Ausbeuten an letzterer Verbindung. Viel bessere Resultate zeitigt die Verwendung von verdünnter Natronlauge bei einer etwa zweistündigen Einwirkungsdauer. Die Reaktionsmasse wird dann ausgeäthert und der getrocknete Aetherauszug nach Abdunsten des Aethers der fractionirten Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen. Zwischen 110 – 120° geht die Hauptmenge des Oeles über, welche durch Einstellen in eine Kältemischung zum grössten Theil fest wird und durch Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 131° erhalten wird. Aus 10 g *o*-Chlorbenzhydroximsäurechlorid erhält man etwas mehr, als 1 g reines Dioximhyperoxyd. In der alkalischen Lauge findet sich *o*-Chlorbenzhydroxamsäure vor, auf deren Isolirung verzichtet wurde.

0.1164 g Sbst.: 9.9 ccm N (21° , 720 mm).

0.1000 g Sbst.: 0.160 g CO_2 , 0.0207 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 58.49, H 2.39, N 9.10.

Gef. » 58.20, » 2.30, » 9.15.

Das *o*-Dichlorbenzildioximhyperoxyd ist gegenüber Säuren und Basen indifferent, in Aether, Alkohol und Eisessig ist es leicht, in Benzol schwer löslich; Wasser und Ligroin vermögen nicht es aufzunehmen.

o-Dichlorbenzilsyndioxim, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \quad \text{HO} \cdot \text{N} \end{array}$

3 g Dioximhyperoxyd werden in 40 ccm Alkohol gelöst und dazu 5 g Zinkstaub und tropfenweise die berechnete Menge Eisessig (2.4 g), in Alkohol verdünnt, zugegeben.

Die vom ungelösten Zink abfiltrirte Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft. Es bleibt dabei eine halbweiche Masse zurück, die

man mit etwas Natronlauge verreibt, wodurch sie vollständig fest wird. Man extrahirt nun den festen Rückstand mit heissem Alkohol und erhält aus der alkoholischen Lösung durch Ausspritzen mit wenig Wasser gelblichweisse Nadelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 226—227° zeigen.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand, der auch in Benzol nur sehr schwer sich löst, wird zum grossen Theil spielend von Aether aufgenommen und kann hierauf aus siedendem Benzol umkrystallisirt werden. Man erhält aus der benzolischen Lösung mikroskopische Nadelchen, die den Schmp. 270° haben.

Die letztere Verbindung ist, wie aus dem Nachfolgenden sich ergeben wird, ein Isomeres der Verbindung vom Schmp. 226° und entsteht aus dieser letzteren durch die Einwirkung des siedenden Alkohols.

Um die Bildung des bei 270° schmelzenden Productes möglichst zu verhindern, muss man bei den oben beschriebenen Operationen die Einwirkung höherer Temperaturen möglichst vermeiden.

0.1016 g Sbst.: 0.2041 g CO₂, 0.0248 g H₂O.

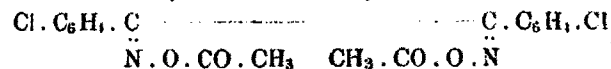
0.0802 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 724 mm).

C₁₁H₁₀N₂O₂Cl₂. Ber. C 54.09, H 4.50, N 9.20.

Gef. » 53.74, » 4.43, » 9.25.

Das Dioxim ist in verdünnten Alkalien leicht löslich; von organischen Lösungsmitteln nehmen es Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol leicht auf, dagegen ist es schwer löslich in Ligroin und Eisessig. In Wasser ist das Dioxim unlöslich.

Syndioximdiacetylcster,



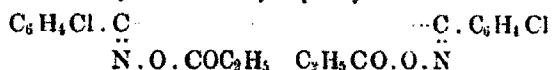
Uebergiesst man das Synoxim mit etwa dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, so löst es sich unter Erwärmung auf. Man lässt das Gemisch etwa 12 Stunden stehen und versetzt dasselbe dann mit Wasser. Es scheiden sich feine Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Der so dargestellte Diacetylcster schmilzt bei 129°, er löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Wasser, Ligroin und Eisessig lösen ihn nicht.

0.009 g Sbst.: 6.6 ccm N (15°, 710 mm).

C₁₈H₁₄O₄Cl₂N₂. Ber. N 7.1. Gef. N 7.0.

Durch Einwirkung von Alkalien lässt sich das Syndioxim nicht zurückgewinnen, sondern es tritt gleichzeitig mit dem Austritt der Säurereste auch Wasserabspaltung ein, und es entsteht der Furazankörper.

Syndioximdipropionylester.

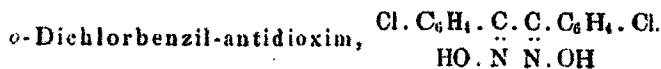


Die Darstellung ist dieselbe wie beim Diacetylderivat. Die Propionylverbindung schmilzt bei 97°; in Aether und Alkohol ist sie leicht, in Benzol schwer löslich. Wasser, Ligroin und Eisessig nehmen sie nicht auf.

0.1001 g Sbst.: 4.9 ccm N (13°, 710 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.4.

Durch Einwirkung von Alkali entsteht der Furazankörper.



Syndioxim wird in alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht; es scheidet sich ein feines, weisses Pulver ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol in mikroskopischen Nadelchen, Schmp. 270°, erhalten wird.

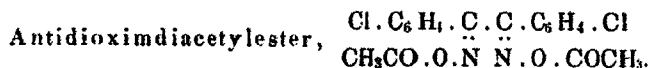
In verdünnten Alkalien ist auch das Antidioxim leicht löslich; Aether und Eisessig lösen das Antidioxim leicht; Benzol, Alkohol und Ligroin lösen nur wenig; in Wasser ist die Verbindung unlöslich.

0.100 g Sbst.: 8.3 ccm N (16°, 726 mm).

0.0693 g Sbst.: 0.1377 g CO_2 , 0.0209 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_7$. Ber. C 54.09, H 4.43, N 9.20.

Gef. » 54.11, » 4.32, » 9.29.



Antidioxim wird in der doppelten Gewichtsmege Essigsäureanhydrid durch einmaliges Aufkochen gelöst. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 157° schmelzen.

In Alkohol und Aether löst sich die Verbindung reichlich, in Benzol wenig, garnicht in Wasser, Eisessig und Ligroin.

Durch Einwirkung verdünnter Alkalien kann man das Dioxim regeneriren.

0.1008 g Sbst.: 6.5 ccm (15°, 710 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$. Ber. N 7.1. Gef. N 6.9.



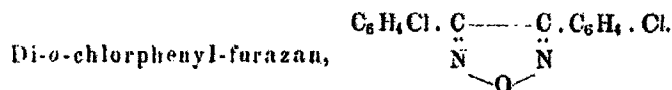
Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise, wie die des Acetylderivates. Aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint die Propionylverbindung in farblosen Nadeln, die bei 105° schmelzen.

Der Körper erweist sich als leichtlöslich in Alkohol und Aether, als schwerlöslich in Benzol und als unlöslich in Wasser, Eisessig und Ligroin.

Durch verdünnte Alkalien wird der Ester zum Antidioxim verseift.

0.0874 g Sbst.: 4.2 ccm N (13°, 710 mm).

$C_{20}H_{15}N_2Cl_2O_1$. Ber. N 5.4. Gef. N 5.3.



Diacetyl- oder Dipropionyl-Syndioxim werden auf dem Wasserbade mit Kalilauge erwärmt. Es entsteht eine teigige, gelblich-weiss gefärbte Masse, die beim Erkalten vollständig erstarrt. Man presst die alkalische Flüssigkeit ab, wäscht öfters mit Wasser nach und krystallisiert aus Alkohol um, wobei schöne Säulen, die bei 107° schmelzen, erhalten werden. Gegen Säuren und Alkalien ist die neue Verbindung indifferent; sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol, wenig in Ligroin und ist unlöslich in Wasser.

0.1001 g Sbst.: 0.2120 g CO_2 , 0.0251 g H_2O .

$C_{14}H_8N_2Cl_2O$. Ber. C 57.74, H 2.75.

Gef. » 57.84, » 2.80.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juni 1899.

305. Arnold Hess: Einige Derivate des Picolins.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Zum Vergleiche mit einigen anderen Verbindungen — aus hier nicht zu erörternden Gründen — wünschte ich ein *o*-Amidooxyderivat des Picolins zu gewinnen. Als Ausgangspunkt für dahin zielende Versuche wählte ich das α, γ -Dioxy- α -picolin, welches nach den Untersuchungen von Knoevenagel und Fries (diese Berichte 31, 767) leicht zugänglich ist.

Ich habe daher das Dioxypicolin mit salpetriger Säure und das entstandene Nitrosoderivat mit Reductionsmitteln behandelt. Zu meiner Ueberraschung erhielt ich an Stelle des erwarteten Amidooxypicolins ein Trioxypicolin. Dies Ergebniss veranlasst mich zu dieser kurzen Mittheilung.

Nitroso- α, γ -dioxy- α -picolin.

20 g Dioxypicolin werden in 500 g 2-procentiger Natronlauge gelöst. Nach Zusatz von 12 g Natriumnitrit in wässriger Lösung werden unter Kühlung bei einer Temperatur von 5—7° 100 ccm 20-procen-

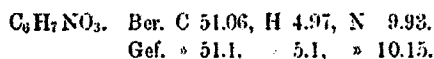
tiger Schwefelsäure zugegeben und das Gemenge 3 Stunden gerührt, bis mittels Jodkaliumstärkepapier keine salpetrige Säure mehr nachzuweisen ist. Das Reactionsproduct wird abgesaugt und nach Auswaschen mit wenig kaltem Wasser auf Thontellern getrocknet. Es hinterblieb ein hellgelbes Pulver, das in Wasser leicht löslich war; in Soda und Natronlauge löst es sich mit grüner Farbe, in Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwer, in Ligroin und Benzol unlöslich. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung grün, und es entsteht ein dunkler Niederschlag. Aus Alkohol und Aceton lässt es sich unkrystallisiren. Aus Alkohol krystallisiren glänzende braune Schuppen, deren Stickstoffgehalt 18.1 pCt. beträgt, während sich für ein Nitrosodioxypicolin 18.18 pCt. Stickstoff berechnen. Bei längerem Kochen mit Alkohol oder Aceton tritt Zersetzung ein, und es wird ein dunkel gefärbter Körper erhalten, welcher 16.7 pCt. Stickstoff enthält. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft der Nitrosokörper, ohne vorher zu schmelzen.

Trioxypicolin.

20 g Nitrosodioxypicolin werden in ein Gemenge von 70 g Zinnchlorür und 200 g concentrirter Salzsäure eingetragen und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wird nach Verdünnen mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Aus der salzsauren Lösung krystallisiren grosse rhombische Krystalle, das Chlorhydrat des Trioxypicolins, die bei 85—90° schmelzen, beim Trocknen bei 100° Krystallwasser und Salzsäure abgeben und dann bei 263—265° nach vorhergegangener Bräunung schmelzen. Die Krystalle lösen sich leicht in Salzsäure, Soda, Natronlauge, Wasser und Alkohol. In wässriger Lösung zersetzt sich das Chlorhydrat, und nach kurzem Stehen scheiden sich schwach violett gefärbte Nadeln ab, die das bei 263—265° schmelzende Trioxypicolin vorstellen.

Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung der Base eine intensive Blaufärbung, die durch Alkalien in Roth, durch Säuren in Grün umschlägt. Beim Erwärmen der neutralen Lösung verschwindet die anfänglich an Intensität zunehmende blaue Farbe vollständig, erscheint aber beim Erkalten wieder und zwar zunächst an der Oberfläche, also wohl in Folge der oxydirenden Wirkung des Luftsauerstoffs.

Die Analyse der Substanz giebt folgende Werthe:



Es ist also durch die Reduction mit Zinnchlorür in saurer Lösung die Nitrosogruppe nicht nur in die Amidogruppe umgewandelt, sondern gleich durch Hydroxyl ersetzt worden und ein Trioxypicolin ent-

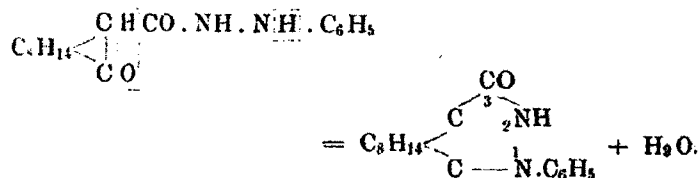
standen. Dasselbe ist aber nicht identisch mit dem von Sedgwick und Collie¹⁾ durch Oxydation von Dioxypicolin erhaltenen Trioxypicolin, da letzteres bei 179° schmilzt und keine charakteristischen Färbungen mit Eisenchlorid giebt; vielleicht ist es derselbe Körper, den die genannten Forscher bei einigen Versuchen erhielten, von dem sie nur den Schmelzpunkt 252° (corr. 262°) angeben, den sie aber nicht als Trioxypicolin erkannten.

Höchst a. M., Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

306. H. Wahl: Ueber Camphopyrazolone.

(Eingegangen am 1. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Camphocarbonsäureester in molekularem Verhältniss hat Brühl²⁾ das Phenylhydrazid der Camphocarbonsäure und hieraus durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure einen Körper erhalten, von welchem er vermuthet, dass er das salzsaure Salz eines Camphopyrazolons sei. Aus meinen Versuchen ergibt sich, dass thatsächlich ein Pyrazolon entsteht, welchem in Folge seiner Bildung aus dem Hydrazid die Constitution eines 3-Pyrazolons zukommen muss.



Es war nun von Interesse, auch das 1-Phenyl-3.4-campho-5-pyrazolon kennen zu lernen. Der Weg zu diesem war durch die Beobachtungen von Stolz³⁾ und Autenrieth⁴⁾ gezeigt, nach welchen man durch Umsetzung von Acetessigester und Phenylhydrazin mit Phosphortrichlorid, bezüglich von Chlorcrotonsäureester und Phenylhydrazin, zu dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon gelangt.

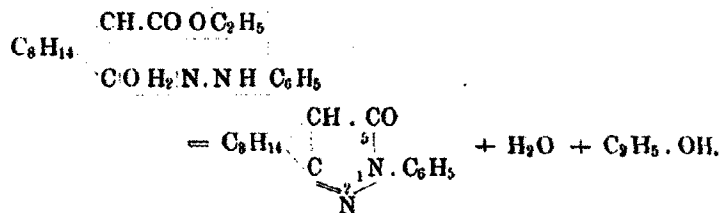
¹⁾ Journ. of the Chem. Soc. 67, 412.

²⁾ Brühl, diese Berichte 24, 3395; 26, 290.

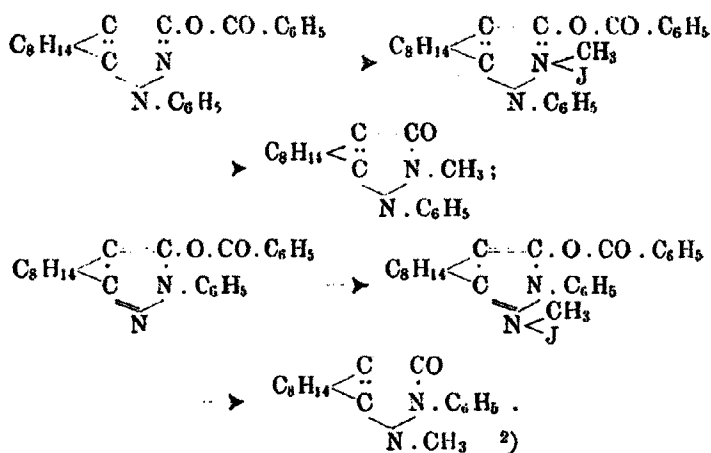
³⁾ Stolz, Journ. für prakt. Chem. 55, 169.

⁴⁾ Autenrieth, diese Berichte 29, 1655.

In der That erhält man durch Condensation von Camphocarbon-
säureester mit Phenylhydrazin unter Mitwirkung von Phosphortri-
chlorid das gesuchte 5-Pyrazolon, entsprechend der Formel:



Die directe Methylierung der beiden Camphopyrazolone bietet
nicht überwundene Schwierigkeiten; sie gelingt aber leicht, wenn
man nach dem Beispiel von Stolz¹⁾ die Benzoyl-ester der Pyrazolone
herstellt, an diese Jodmethyl addirt und dann durch Einwirkung von
Alkalien die Benzoylgruppe und das Jod abspaltet. Durch die Aus-
führbarkeit dieser Reaction in beiden Fällen ergibt sich, dass ebenso
wie Stolz für die Benzoylverbindungen der 5-Pyrazolone nachge-
wiesen hat, auch die Benzoylverbindungen der 3-Pyrazolone Sauer-
stoffäther sind.



Eine Bestätigung finden diese Constitutionsformeln für die methy-
lirten Camphopyrazolone und indirect die der Camphopyrazolone
selbst in der physiologischen Wirkung der ersteren; das methy-
lirte Campho-3-pyrazolon ist nämlich — analog dem sogenannten Isoanti-

¹⁾ Stolz, Journ. für prakt. Chem. 55, 151.

²⁾ Einfacher stellen sich die Beziehungen dar, wenn man das Antipyrin
als das innere Anhydrid einer Ammoniumbase auffasst, eine Auffassung, die
allerdings von Knorr, Ann. d. Chem. 293, 24, nicht getheilt wird.

pyrin aus 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon¹⁾ — giftig und nicht als Antipyreticum verwendbar, während das Campho-5-pyrazolon sich auch in seiner physiologischen Wirkungsweise als vollkommenes Analogon des Antipyrens erweist.

1-Phenyl-4-5-campho-3-pyrazolon.

22.4 g Camphocarbonsäureester wurden mit 10.8 g Phenylhydrazin gemischt und im Oelbad auf circa 140° erhitzt. Sobald die Temperatur des Oelbades 130° erreicht hatte, begann eine heftige Alkoholabspaltung. Nach Beendigung derselben wurde zu dem flüssigen Reactionsproduct, um ein Erstarren zu verhindern, ein wenig Alkohol hinzugefügt und dasselbe in 150 ccm concentrirter Salzsäure eingegossen, worin es sich auflöste. Diese Lösung wurde so lange im Oelbade auf 100° erwärmt, bis plötzlich die Ausscheidung des salzsauren Camphopyrazolons erfolgte. Dasselbe wurde abgesaugt und in verdünnter Kalilauge — das Kaliumsalz des Pyrazolons erwies sich als leichter löslich in Wasser, als das Natriumsalz — gelöst und filtrirt. Das aus dem Filtrat durch Ansäuern mit Essigsäure ausgefällte Pyrazolon wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt.

Es krystallisirt in derben Krystallen, welche unter theilweiser Zersetzung bei 285° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

$C_{17}H_{20}N_2O$. Ber. C 76.11, H 7.46, N 10.44.
Gef. » 75.86, » 7.40, » 11.04.

1-Phenyl-4-5-campho-3-benzoyloxy-pyrazol.

26.8 g 1-Phenyl-4-5-campho-3-pyrazolon wurden in verdünnter Kalilauge (22 g KOH + 400 ccm H_2O) unter gelindem Erwärmen gelöst, und nach dem Erkalten zu dieser Lösung unter Eiskühlung und Rühren 22 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Die sich ausscheidende Benzoylverbindung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dieselbe krystallisirt in derben Nadeln, welche bei 111.5° schmelzen.

$C_{24}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 7.52. Gef. N 7.70.

Durch sechsstündiges Erwärmen des 1-Phenyl-4-5-campho-3-benzoyloxy-pyrazols mit überschüssigem Jodmethyl im Wasserbade wurde das Jodmethylat erhalten.

Dasselbe schmilzt, durch Auflösen in Methylalkohol und Ausfällen mit trockenem Aether gereinigt, unter Zersetzung gegen 175°.

¹⁾ Lederer, Journ. prakt. Chem. 45, 92.

1-Phenyl-2-methyl-4-5-campho-3-pyrazolon.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf 1-Phenyl-4-5-campho-3-pyrazolon unter Druck wurde neben sehr viel Harz eine kleine Menge eines bei 160° schmelzenden Körpers von unbekannter Constitution erhalten. (Gef. C 72.94, H 8.1, N 8.78.) Dagegen gelang es sehr leicht, das Jodmethylat des 1-Phenyl-4-5-campho-3-benzoyloxy-pyrazols mit Alkali zu zerlegen. Das Jodmethylat wurde mit verdünnter Natronlauge angerieben und circa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich das Camphoisoantipyrin quantitativ und fast rein in krystallinischem Zustande abschied. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus Essigester wurden gut ausgebildete Täfelchen erhalten, welche bei 182—183° schmelzen und in heissem Wasser schwer löslich sind. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

$C_{18}H_{22}N_2O$. Ber. C 76.59, H 7.80, N 9.92.
Gef. » 76.70, » 8.20, » 10.10.

1-Phenyl-3-4-campho-5-pyrazolon.

10.8 g Phenylhydrazin und 22.4 g Camphocarbonsäureester wurden in 20 ccm Toluol gelöst und zu dieser Lösung 11 g Phosphortrichlorid in 10 ccm Toluol hinzugefügt, worauf starke Erwärmung und Ausscheidung eines weissen Niederschlages eintrat. Nach ca. 2-stündigem Erwärmen im Oelbad auf 105—110° hörte die Salzsäureentwicklung auf und der grösste Theil des Niederschlages war in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten wurde mit überschüssiger verdünnter Natronlauge gut durchgeschüttelt, das Toluol abgehoben, die alkalische Lösung durch ein nasses Filter filtrirt und aus dem Filtrat durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure das 1-Phenyl-3-4-campho-5-pyrazolon ausgefällt. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Es krystallisirt in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadelchen, welche bei 152° schmelzen.

$C_{17}H_{20}N_2O$. Ber. C 76.11, H 7.46, N 10.44.
Gef. » 75.74, » 7.72, » 10.90.

1-Phenyl-3-4-campho-5-benzoyloxy-pyrazolon.

Zu einer Lösung von 23.6 g 1-Phenyl-3-4-campho-5-pyrazolon in 150 ccm verdünnter Natronlauge (20 g 35-procentige Natronlauge + 130 ccm Wasser) wurden unter Rühren und Eiskühlung 20 g Benzoylchlorid hinzugefügt, die sich ausscheidende Benzoylverbindung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Dieselbe krystallisirt in weissen Blättchen, welche bei 121—122° schmelzen.

$C_{23}H_{21}N_3O_2$. Ber. N 7.52. Gef. N 7.80.

Das Jodmethylat, welches ebenso wie das 1-Phenyl-4-5-campho-3-benzoyloxy-pyrazoljodmethylat erhalten wurde, schmilzt unter Zersetzung gegen 170°.

1-Phenyl-2-methyl-3-4-campho-5-pyrazolon.

Die Zerlegung des 1-Phenyl-3-4-campho-5-benzoyloxy-pyrazoljodmethylats erfolgte ebenfalls mit grösster Leichtigkeit und quantitativer Ausbeute. Das sich krystallinisch ausscheidende Camphoantipyrin wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Es krystallisirt in weissen, glänzenden Prismen, welche bei 193° schmelzen und sich in heissem Wasser schwer lösen.

Durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung braunroth gefärbt.

$C_{18}H_{22}N_2O$. Ber. C 76.59, H 7.80, N 9.92.

Gef. » 76.06, » 7.94, » 9.90.

Höchst a. M., Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

307. C. Graebe und J. Buensod: Ueber Anilinsalze der Phtalsäuren.

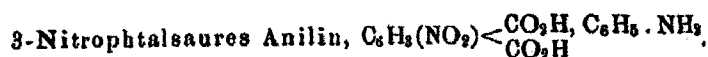
(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Gelegentlich der Arbeit¹⁾ über die Nichtexistenz zweier Ortho-phtalsäuren wurde von dem Einen von uns festgestellt, dass die Phtalsäure sich nur mit einem Molekül Anilin verbindet und dass das phtal-saure Anilin beim Erwärmen auf 90—100° quantitativ in Anilin und Phtalsäure zerfällt, während bei raschem Erhitzen als Hauptproduct Phtalanil entsteht. Es schien uns von Interesse zu sein, in ähnlicher Weise die Substitutionsproducte und die Isomeren der Phtalsäure zu untersuchen. Wie zu erwarten, zeigen die Oxy-, Chlor-, Brom- und Nitro-Derivate einen stärker sauren Charakter, als die Phtalsäure selbst. Zwar verbinden sich die Monosubstitutionsproducte gleichfalls nur mit einem Molekül Anilin, aber diese Salze sind beim Erhitzen viel beständiger und halten das Anilin fester gebunden. Beim Erwärmen treten nur in geringer Menge die freien Säuren auf; es bilden sich die entsprechenden Derivate des Phtalanils. Es kann dieses verschiedene Verhalten benutzt werden, um die Phtalsäure ziemlich scharf von ihren Monosubstitutionsproducten zu trennen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2802.

Die Dichlorphtalsäure und die Tetrachlorphtalsäure vereinigen sich dagegen mit zwei Molekülen Anilin.

Isophtalsäure und Terephtalsäure verbinden sich nicht mit Anilin. Sowohl beim Hinzufügen von Anilin zu den alkoholischen Lösungen dieser Säuren, wie beim Vermengen der wässrigen Lösungen isophtalsaurer oder terephtalsaurer Salze mit salzsaurem Anilin wurden neben Anilin nur die freien Säuren erhalten. Aus diesem Verhalten geht also hervor, dass die Phtalsäure einen stärker saueren Charakter besitzt, als ihre beiden Isomeren; es entspricht dies den thermochemischen Bestimmungen, da nach Colson die Neutralisationswärme der Phtalsäure erheblich grösser ist, als diejenigen der Isophtalsäure und Terephtalsäure. Dagegen verbinden sich Nitroisophtalsäure und Nitroterephtalsäure mit einem Molekül und Dichlorterephtalsäure und Dichlorhydroterephtalsäure mit zwei Molekülen Anilin. Doch verlieren diese Salze beim Erhitzen auf 120° vollständig das Anilin und unterscheiden sich also durch geringere Beständigkeit von den Salzen der entsprechenden Phtalsäurederivaten.



Fügt man Anilin zu einer alkoholischen Lösung von 3-Nitrophtalsäure, so scheiden sich nach einigen Minuten hellgelbe Blättchen aus, welche bei 140—181° unter Wasserentwicklung schmelzen. Das Zersetzungsproduct, welches in dem Capillarröhrchen nur schwierig erstarrt, schmilzt dann bei 132—133°. Sowohl bei Anwendung von einem Mol.-Gew. Anilin, wie bei einem grossen Ueberschuss desselben, entsteht immer dasselbe saure Salz. Dieses ist in Wasser und Aether fast unlöslich, wenig in kaltem und reichlich in heissem Wasser löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 55.28, H 3.98, N 9.31.
Gef. » 55.27, » 4.04, » 9.18.

Bei 100° verliert das Salz nicht an Gewicht; bei 120—130° trat nach 15 Stunden Gewichtskonstanz ein; der Rückstand war wesentlich aus Nitrophtalanil und wenig freier Säure gebildet. Der Gewichtsverlust betrug 14.85 pCt., während der Bildung von Nitrophtalanil 11.8 pCt. und der Rückbildung von Säure 30.6 pCt. entsprechen. Beim raschen Erhitzen auf 200° war die Beimengung von freier Säure noch geringer.

Das so erhaltene 3-Nitrophtalanil, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ist gelb, schmilzt bei 134°, ist in Wasser unlöslich und ziemlich reichlich in heissem Alkohol löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 10.47. Gef. N 10.51.

4-Nitrophtalsaures Anilin, $C_6H_5(NO_2) \begin{matrix} < CO_2H, C_6H_5.NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$

Dieses Salz bildet sich genau wie das oben beschriebene, ist in kaltem Alkohol wenig und ziemlich reichlich in heissem Alkohol löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 181—182°, also fast bei derselben Temperatur wie das Salz der 3-Nitrophtalsäure, unterscheidet sich aber dadurch von diesem, dass in Folge der Wasserabspaltung der Schmelzpunkt auf 186—189° steigt.

$C_{14}H_{13}O_6N_2$. Ber. N 9.81. Gef. N 9.23.

Beim Erhitzen auf 90—100° trat keine Gewichtsabnahme ein; bei 120—130° betrug nach 15-stündigem Erwärmen der Verlust 14 pCt. Der Rückstand bestand, neben wenig regenerirter Säure, aus 4-Nitrophtalanil, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 192° schmilzt.

$C_{14}H_9O_4N_2$. Ber. N 10.47. Gef. N 10.58.

4-Oxyphtalsaures Anilin, $C_6H_5(OH) \begin{matrix} < CO_2H, C_6H_5.NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$

Dieses Salz bildet farblose Blättchen, ist ziemlich gut in heissem Wasser, reichlich in heissem und wenig in kaltem Alkohol löslich. Bei 159° schmilzt es unter Wasserverlust, wird dann wieder fest und erst gegen 240° von Neuem flüssig.

$C_{14}H_{13}O_5N$. Ber. N 5.10. Gef. N 5.09.

Die Umwandlung in 4-Oxyphtalanil, $C_6H_5(OH) \begin{matrix} < CO \\ CO \end{matrix} > N.C_6H_5$ erfolgt rasch beim Erhitzen bis zum Schmelzen und sehr langsam bei Wasserbadtemperatur. Im letzteren Falle betrug der Verlust nach 48-stündigem Erhitzen 12.9 pCt.; der Bildung von Oxyphtalanil entspricht 13.1 pCt. Das 4-Oxyphtalanil schmilzt bei 251°, ist in Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol löst es sich wenig und ziemlich reichlich in heissem Alkohol.

$C_{14}H_9O_3N$. Ber. N 5.87. Gef. N 5.75.

4-Chlorphtalsaures Anilin, $C_6H_5Cl \begin{matrix} < CO_2H, C_6H_5.NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$

Durch Zufügen von Anilin zur alkoholischen Lösung der Säure bildet sich immer nur das saure Salz, welches bei 151° schmilzt, wenig in kaltem und ziemlich reichlich in heissem Alkohol löslich ist.

$C_{14}H_{13}O_4NCl$. Ber. N 4.77. Gef. N 4.81.

Bei längerem Erwärmen auf 100° und schnell beim Erhitzen auf 160—170° geht es fast quantitativ in 4-Chlorphtalanil über, welches bei 174° schmilzt, sich kaum in kaltem und etwas besser in heissem Alkohol löst.

$C_{14}H_9O_2NCl$. Ber. N 5.83. Gef. N 5.43.

3.4-Dichlorphtalsaures Anilin, $C_8H_7Cl_2(CO_2H, C_6H_5 \cdot NH_2)_2$.

Fügt man 2—2 $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Anilin zu 1 Mol.-Gew. in Alkohol gelöster 3.4-Dichlorphtalsäure¹⁾, so erhält man sofort einen krystallinischen Niederschlag, dessen Zusammensetzung obiger Formel entspricht. Derselbe ist kalt wenig, dagegen heiss ziemlich reichlich in Alkohol und Wasser löslich. Aether löst ihn nur sehr wenig. Bei 163° schmilzt das Salz unter Zersetzung.

$C_{20}H_{18}O_4Cl_2N_2$. Ber. N 6.69. Gef. N 6.72.

Beim Erhitzen auf 100° verliert das Salz ein Molekül Anilin und beim Erwärmen auf 120—130° entsteht als Hauptproduct Dichlorphtalsäure und wenig regenerirte Säure. Der Verlust betrug 33.2 pCt., während der Bildung des 3.4-Dichlorphtalanil 30.6 pCt. entspricht. Letzteres schmilzt bei 170—171° und ist in Alkohol wenig löslich.

$C_{14}H_7O_2Cl_2N$. Ber. N 4.81. Gef. N 4.94.

Tetrachlorphtalsaures Anilin, $C_6Cl_4(CO_2H, C_6H_5 \cdot NH_2)_2$.

Auf Zusatz von Anilin zu einer alkoholischen Lösung von Tetrachlorphtalsäure, scheidet sich ein in Wasser und Aether unlösliches, sehr wenig in kaltem und etwas besser in heissem Alkohol lösliches Salz vom Schmp. 263° aus.

$C_{10}H_{18}O_4Cl_4N_2$. Ber. Cl 28.94, N 5.71.

Gef. „ 28.79, „ 5.73.

Beim Erhitzen auf 100° verliert es Wasser und wenig Anilin; erwärmt man auf 120—130°, so geht es vollkommen in Tetrachlorphtalanil über, welches dann bei 268—269° schmilzt. Die Gewichtsabnahme betrug 27.2 pCt., während dem Verlust von 1 Molekül Anilin und 2H₂O 26.3 pCt. entsprechen; es war eine schwache Sublimation zu beobachten. Der Rückstand ist der Formel $C_6Cl_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{N} \cdot C_6H_5$ entsprechend zusammengesetzt.

Nitroterephthalsaures Anilin, $C_8H_5(NO_2) \begin{matrix} \text{CO}_2H, C_6H_5 \cdot NH_2 \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$.

Zu in heissem Alkohol gelöster Nitroterephthalsäure wurde Anilin im Ueberschuss zugegeben, es schied sich ein farbloses, in Alkohol schwer lösliches Salz aus; genau in derselben Weise wurden die drei, weiter unten beschriebenen Salze erhalten. Beim Erhitzen gegen 145° beginnt es gelb zu werden und schmilzt dann bei 191°.

$C_{14}H_{13}O_6N_2$. Ber. N 9.21. Gef. N 9.28.

Auf 120° erhitzt, blieb nach zwanzig Stunden nur freie Säure zurück. Gewichtsverlust: Gef. 31.2 pCt.; ber. 30.5 pCt.

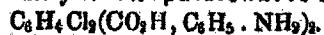
¹⁾ Der grösste Theil der käuflichen Dichlorphtalsäure besteht aus der 3.4-Dichlorphtalsäure. Sie lässt sich, wie ich in nächster Zeit genauer mittheilen werde, in 1.2-Dichloranthrachinon und in Alizarin überführen.
C. Graebe.

2,5-Dichlorterephthalsäures Anilin, $C_6H_3Cl_2(CO_2H, C_6H_5.NH_2)_2$.

Es bildet farblose Krystalle, welche bei raschem Erhitzen bei $170-175^\circ$ sich zersetzen und dann bei $204-205^\circ$ schmelzen. Bei 120° verlieren sie nach einigen Stunden alles Anilin; der Gewichtsverlust betrug 44.1 pCt., während dem Abspalten von 2 Molekülen Anilin 43.9 pCt. entsprechen.

$C_{20}H_{12}O_4N_2Cl_2$. Ber. N 6.65 Gef. N 6.78.

Dichlordihydroterephthalsäures Anilin,



Die aus Succinylbernsteinsäureester erhaltene *p*-Dichlor- $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure verbindet sich mit zwei Molekülen Anilin zu einem farblosen, bei 180° schmelzenden Salz. Beim Erwärmen auf 120° verliert es nach einigen Stunden alles Anilin; Gewichtsverlust = 44.8 pCt.

$C_{20}H_{20}O_4N_2Cl_2$. Ber. N 6.61. Gef. N 6.78.

5-Nitroisophtalsäures Anilin, $C_6H_3(NO_2) \begin{matrix} \text{CO}_2H, C_6H_5.NH_2 \\ \text{CO}_2H \end{matrix}$.

Die 5-Nitroisophtalsäure verbindet sich mit einem Molekül Anilin. Das Salz (rasch erhitzt) schmilzt bei 165° , wird dann fest und schmilzt wieder bei $192-193^\circ$. Das Salz ist gleichfalls in Alkohol schwer löslich.

$C_{14}H_{12}O_6N_2$. Ber. N 9.31. Gef. N 9.33.

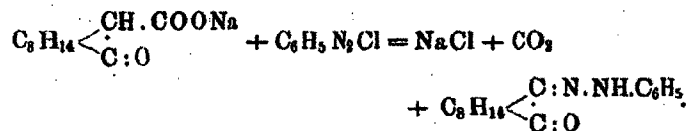
Genf, Universitätslaboratorium.

308. Mario Betti: Das Methylenphenylhydrazon des Camphers und dessen desmotrope Formen.

(Eingeg. am 4. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In der mit dem Methylen an ein negatives Radical gebundenen Gruppe, $.CH_2.CO.$, wie sie auch im Campher angenommen wird, lässt sich gewöhnlich an Stelle von Wasserstoff ein Azo- oder Hydrazon-Rest einführen; das ist auch beim Campher der Fall.

Zur Ausführung dieser Substitution ist es vortheilhaft, nicht vom Campher selbst oder vom Natriumcampher, sondern vielmehr von der Camphercarbonsäure oder deren Natriumsalz auszugehen, auf welches neutrale Diazoniumsalzlösungen nach folgender Gleichung einwirken:



Anilin (1 Mol.) wird in stark verdünnter Salzsäure (2 Mol.) aufgelöst, mit Eis gekühlt, Natriumnitrit (1 Mol.) in verdünnter Lösung eingetragen und hierauf Camphocarbonsäure (1 Mol.), in der entsprechenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, hinzugefügt. Unter Entwicklung von Kohlensäure scheiden sich langsam gelbe Flocken aus, welche nach 24 Stunden abfiltrirt werden. Aus dem Filtrat setzt sich noch mit der Zeit etwas von derselben Substanz ab.

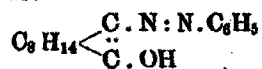
Das Rohproduct schmilzt zwischen 154 und 165°. Bei Behandlung mit Ligroin (40—75°) wird nur eine geringe Menge röthlicher, syrupöser Verunreinigungen gelöst, während der Schmelzpunkt auf ca. 165° steigt.

Aus heissem Alkohol krystallisirt die Substanz in dicken, braun-gelben Nadeln, die bei 180° schmelzen, aus der heissen Benzollösung scheiden sich kleine Krystalle von gleichem Schmp. (178—180°) aus. Auf Zusatz von Ligroin zu den Benzolmutterlaugen gewinnt man noch etwas Substanz, welche gleichfalls bei 180° schmilzt.

$C_{12}H_{10}N_2O$. Ber. C 75.00, H 7.81, N 10.93.

Gef. » 74.74, » 7.84, » 11.21.

Die Substanz ist in Aetzkalkalien unlöslich, deshalb ist wohl, in Uebereinstimmung mit den Ausführungen von Pechmann¹⁾, W. Wislicenus²⁾, Bamberger³⁾ und Anderen, die Existenz eines Wasserstoffatoms an dem die stickstoffhaltige Gruppe tragenden Kohlenstoffatome nicht anzunehmen. Andererseits lässt die Thatsache, dass die Substanz, in kalter Benzollösung mit absolut ätherischer Lösung von Eisenchlorid behandelt, eine tief rubinrothe Färbung zeigt, in ihr eine Hydroxylgruppe in $>C : C(OH)$ -Verkettung voraussetzen. Ich glaube daher, die bei 180° schmelzende Verbindung vorerst als eine Enolform, etwas als:



ansetzen zu sollen.

Isomerisirung der bei 180° schmelzenden Verbindung.

Ist die obige Auffassung als Enolform richtig, so war, da doch der Campher und seine Derivate allgemein als Ketoformen angesprochen werden müssen, zu erwarten, dass auch die desmotrope Ketoform dieser bei 180° schmelzenden Enolform darstellbar sein werde. Zu dieser Ketisirung bot sich mit viel Aussicht auf Erfolg die Methode dar, welche von R. Schiff⁴⁾ in ähnlichen Fällen oft angewandt wurde und welche die Isomerisirung durch Zufügen kleiner

¹⁾ Diese Berichte 25, 3190.

²⁾ Diese Berichte 25, 3456.

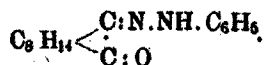
³⁾ Diese Berichte 27, 3201.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 601.

Mengen von Piperidin oder anderer, secundärer, aliphatischer Aminbasen bewirkt.

Der Erfolg entsprach den Erwartungen. Löst man die bei 180° schmelzende Enolform in Benzol und fügt eine Spur Piperidin hinzu, so scheiden sich alsbald Gruppen von kleinen, gelben Krystallen aus, welche nun aber genau bei 155° schmelzen. In trockenem Benzol gelöst, geben sie mit absolut ätherischem Eisenchlorid durchaus keine Färbung mehr. Eine solche tritt jedoch langsam, bisweilen nach einigen Stunden, bisweilen erst nach mehr, als 24 Stunden ein; sie entsteht sogleich, wenn man erwärmt oder wenn man das Eisenchlorid der noch nicht völlig erkalteten Benzollösung zusetzt, wodurch wohl eine partielle Enolisirung angezeigt wird.

Die neue, wie gesagt bei 155° schmelzende Verbindung ist unzweifelhaft die dem vorher beschriebenen Körper isomere Ketoform und da sie in Aetzkalken unlöslich ist, so glaube ich in ihr die Hydrazongruppe annehmen und ihr somit folgende Formel zutheilen zu müssen:



$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}^1)$. Ber. C 75.00, H 7.81.
Gef. » 74.89, » 8.23.

Die Ketoverbindung lässt sich unverändert aufbewahren oder aus trockenem Benzol umkrystallisiren, so lange nur noch eine ganz geringe, selbst unwägbar Spur von Piperidin zugegen ist, andernfalls steigt der Schmelzpunkt und die Eisenreaction stellt sich wieder ein. Zweimal aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt, wandelt sie sich wieder in das ursprüngliche, bei 180° schmelzende, mit Eisenchlorid sich färbende Enolisomere um. Die Ketoform ist in den Solventien etwas weniger löslich, als die Enolform.

Die Verschiedenheit der beiden Formen lässt sich auf folgende Weise klar demonstrieren. Eine trockne Benzollösung des reinen Enolisomeren wird in zwei Theile getheilt. Dem einen Theil setzt man so viel über geschmolzenem Kali getrocknetes Piperidin zu, als an der Spitze eines Schmelzpunktbestimmungsröhrchens hängen bleibt, und nach einigen Minuten fügt man zu beiden Theilen einen Tropfen ätherischer Eisenchloridlösung. Die eine Lösung wird alsbald tief roth, während die mit Piperidin behandelte farblos bleibt, und dieser Unterschied erhält sich stundenlang. Diese oft wiederholte Probe hat mir niemals versagt.

¹⁾ Die hier beschriebenen Substanzen zersetzen sich alle sehr rasch bei den Verbrennungen. Um gute Resultate zu erhalten, muss man mit dem Kupferoxyd gut vermischen und die Verbrennung langsam leiten.

Die beiden Isomeren zeigen unverkennbare Verwandtschaft mit den in letzterer Zeit bekannt gewordenen Keto-Enol-Desmotropenpaaren, welche nach derselben, hier angewandten Methode erhalten wurden. In den meisten Fällen jedoch wurde neben den beiden Hauptformen noch eine dritte, sogenannte Keto-Enol-Mischform beobachtet, und auch in meinem Falle hat sich eine solche erhalten lassen.

Keto-Enol-Mischform.

Wechselseitige Umlagerung der Isomeren.

Löst man das Enolisomere (Schmp. 180°) in heissem Eisessig, so krystallisiren beim Erkalten kleine gelbe Nadeln, welche nunmehr bei 167° schmelzen und die Eisenreaction zeigen. Ebenfalls bei 167° schmilzt das Product, das man erhält, wenn man der verdünnten, kalten, alkoholischen Lösung der Enolform (180°) verdünnte Kalilauge bis zur Trübung zusetzt. Fügt man hingegen einfach Wasser zu, so erhält man das ursprüngliche Enolisomere (180°) zurück.

Die entstandene Verbindung, welche wohl mit Knorr¹⁾ als ein allotropes Gemisch zu bezeichnen wäre, ist selbst in heisser Kalilauge unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit stark orangerother Farbe und wird aus dieser Lösung durch langsames Eingiessen in reines oder in alkaliisch gemachtes Wasser in gelben Flocken abgeschieden, welche in rohem Zustande zwischen 154 und 159° , aus Benzol umkrystallisirt, bei 164° schmelzen und die Eisenreaction geben; aus Alkohol umgelöst, gehen sie, ebenso wie die Ketoform (155°), wieder in die reine Enolform (180°) zurück.

Die Enolform (180°), einige Zeit auf ihrem Schmelzpunkte erhalten und hierauf aus trockenem Benzol ungelöst, geht in die gleiche, bei 165° schmelzende Verbindung über, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, sich wieder in die ursprüngliche Enolform (180°) umwandelt. Durch theilweise Ketisirung beim Schmelzen der Enolverbindung hat sich somit ein Gleichgewichtszustand hergestellt²⁾, und die entstandene Mischform schmilzt bei $164-165^{\circ}$.

Geht man andererseits von der bei 155° schmelzenden Ketoform aus, so beobachtet man analoge Erscheinungen. Durch häufiges Umlösen aus Benzol strebt die Ketoform, unter theilweiser Enolisirung, obigem Gleichgewichtszustande zu und geht in die bei 165° schmelzende, die Eisenreaction gebende Mischform über.

Dieselbe bei 165° schmelzende Mischform bildet sich, wenn die Ketoform (155°) einige Zeit auf ihrem Schmelzpunkte erhalten und dann aus Benzol umkrystallisirt wird. Umgekehrt geht die Mischform (165°) auf Zusatz von Spuren von Piperidin sogleich in die reine, sich mit Eisenchlorid nicht färbende Ketoform (155°) über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 336.

²⁾ Vergl. z. B. Knorr, diese Berichte 30, 2387.

Das allelotrope Gemisch (165°) bildet auch, wie Anfangs bemerkt, das directe noch nicht umkrystallisirte Product der Synthese dieser Substanzen, sei es, weil hierbei beide Formen zugleich entstehen, sei es, durch den kaum zu vermeidenden Einfluss einer geringen Menge freier Natronlauge, welche, wie gesagt, die Enolform in die Mischform verwandelt.

Die Mischform (165°) ergab bei der Analyse:

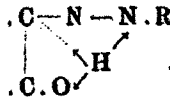
$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 75.00, H 7.81.

Gef. » 74.78, » 8.14.

Aus dem Vorgebrachten scheint mir zweifellos hervorzugehen, dass wir es hier mit einer Gruppe von Desmotrop-Isomeren des Campher-(methylen)-phenylhydrazons zu thun haben, und zwar:

1. Enolform, C_8H_{14} $\left\{ \begin{array}{l} C:N:N.C_6H_5 \\ C(OH) \end{array} \right.$, Schmp. 180°. Eisenreaction zeigend.
2. Keto-Enol-Mischform, Schmp. 165°. Eisenreaction zeigend.
3. Ketoform, C_8H_{14} $\left\{ \begin{array}{l} C:N.NH.C_6H_5 \\ C:O \end{array} \right.$, Schmp. 155°. Eisenreaction nicht zeigend.

Einem Vorschlage von A. Claus¹⁾ folgend, könnte man die gegenseitigen Beziehungen dieser Substanzen durch folgendes Schema ausdrücken:



Wir dürfen nunmehr auch den Campher als eine tautomere Substanz betrachten, deren Keto-Enol-Desmotropie jedoch vorerst nur in bestimmten Abkömmlingen zu Tage tritt.

Uebrigens ist diese Vorstellung keine durchaus neue; dieselbe wurde für den Camphocarbonsäureester schon von Roser²⁾ und von Claisen³⁾ befürwortet, und Brühl⁴⁾ hat auf spectrometrischem Wege wahrscheinlich gemacht, dass der carbäthoxylierte Camphocarbonsäureester sich von der Enolform des Camphers ableitet.

Ich hoffe, noch mittels anderer Reactionen die tautomere Natur des Camphers nachweisen zu können; hierüber sowohl, als über die Derivate der hier berührten Substanzen und über die Ausdehnung dieser Reaction auf andere tautomere Verbindungen, behalte ich mir vor, Weiteres zu berichten.

Florenz. Juni 1899. Istituto di studi superiori.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 838. ²⁾ Diese Berichte 18, 8112.

³⁾ Bayer. Acad.-Ber. 20, 456. ⁴⁾ Diese Berichte 24, 3391 ff.; 3708 ff.

309. Hermann Pauly und Joseph Rossbach:
Ueber die Bildung von Pyrrolin- und Pyrrolidin-Derivaten aus
Triacetonamin.

[Erste Mittheilung.]

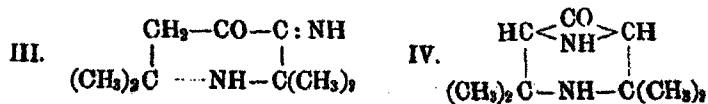
(Eingegangen am 8. Juli.)

Vor einiger Zeit machte der Eine von uns der Gesellschaft Mittheilung über ein Dibromtriacetonamin¹⁾, dessen Bromhydrat entsteht, wenn man in die auf 80–90° erhitzte, stark bromwasserstoffsäure Lösung von Triacetonamin zwei Mol.-Gew. Brom einfließen lässt. Bezüglich der Constitution dieses Dibromids konnte eine Entscheidung zwischen den beiden in Betracht zu ziehenden Formeln:



nicht getroffen werden.

Bei der Einwirkung wässrigen Ammoniaks in der Kälte auf das Dibromid erhält man eine gut charakterisirte Base von der Bruttoformel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$ ²⁾. Dieselbe wurde unter der Annahme, dass einfach ein Austausch der beiden Bromatome gegen den Rest des Ammoniaks = NH erfolgt sei, »Iminotriacetonamin« genannt, und es wurden demgemäss folgende beide Formeln für dieselbe aufgestellt:



In der Hoffnung, dass sich mit der Erkenntniss der Zusammensetzung der Base $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$ auch die Constitution des Dibromtriacetonamins ergeben würde, haben wir die Base einem eingehenden Studium unterworfen und sind dadurch zu der Einsicht gelangt, dass dem Dibromtriacetonamin sehr wahrscheinlich die symmetrische Formel (II) zukommt.

Dagegen haben wir sicher nachweisen können, dass die Base keine der obigen Formeln (III u. IV) besitzt, sondern dass sie in Folge einer recht sonderbaren Reaction in ein Derivat des Pyrrolins umgewandelt worden ist. Wir sehen uns daher genöthigt, den für die Base früher angenommenen Namen »Iminotriacetonamin« fallen zu lassen.

Zunächst untersuchten wir nun, ob die Base $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$ noch die Ketonnatur des Triacetonamins besitze und erkannten bald, dass dies nicht der Fall ist. Denn es gelang uns auf keine Weise, sie

¹⁾ Diese Berichte 31, 668.

²⁾ Diese Berichte 31, 673.

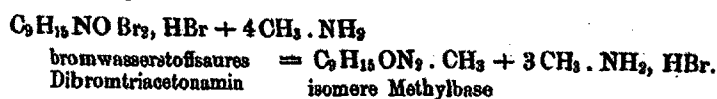
mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Reaction zu bringen. Dergleichen scheiterten alle Versuche, Blausäure anzulagern, eine Reaction, die bei cyclischen Acetonbasen glatt verläuft.

Weiterhin interessirte uns die Natur der beiden Stickstoffreste in der Base $C_9H_{16}ON_2$.

Der Eine von uns hatte schon früher die Beobachtung gemacht, dass nur eine der beiden Stickstoffgruppen salzbildend sei¹⁾. In Uebereinstimmung hiermit lieferte uns die Base nur eine Monoacetylverbindung und bei der Behandlung mit salpetriger Säure nur ein Mononitrosamin. Daraus folgt, dass sie, wie das Triacetonamin, eine basische secundäre Amingruppe enthält.

Es liess sich leicht nachweisen, dass diese Gruppe die ursprünglich vorhandene ist, also die nämliche, wie im Triacetonamin. Denn die Base $C_9H_{16}ON_2$ addirt ein Molekül Jodmethyl und geht dabei in das Jodhydrat einer methylirten, tertiären Base $C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3$ über.

Letztere ist nicht identisch, sondern isomer mit einer anderen methylirten Base $C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3$, die sich bildet, wenn man auf Dibromtriacetonamin an Stelle von Ammoniak Methylamin einwirken lässt. Die Reaction verläuft analog derjenigen mit Ammoniak nach der Gleichung:



In dieser isomeren Methylbase, welche, wie erst in einer späteren Publication nachgewiesen werden kann, der mit Ammoniak entstehenden Base $C_9H_{16}ON_2$ auch analog zusammengesetzt ist, befindet sich die Methylgruppe an dem neu eingetretenen Stickstoffrest.

Der neu eingeführte Stickstoffrest trägt nun einen durchaus anderen Charakter, als die ursprünglich vorhandene, secundäre Amingruppe. Er ist nicht salzbildend und reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid, salpetriger Säure und Jodmethyl. Vielmehr beobachteten wir zufällig, dass er durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthält, wie z. B. das Pyrrol und manche Säureamide. Als wir nämlich die oben beschriebene, durch Methyliren mit Jodmethyl erhaltene Base $C_9H_{15}ON_2 \cdot CH_3$ mit Stücken festen Kalis in Ligroinlösung eine Zeit lang kochten, um ihr die letzten anhaftenden Spuren Wasser zu entziehen, schied sich ein weisses Pulver aus, das sich durch seinen Zerfall in Kalilauge und Base als deren Kaliumsalz zu erkennen gab. Es gleicht in seinem Verhalten vollständig den Kaliumsalzen des Pyrrols und des Benzamids²⁾. Auch seine Umsetzung mit Jodmethyl, worüber erst später referirt werden kann, spricht mit Bestimmtheit dafür, dass ein

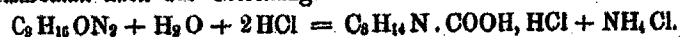
¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 23, 3037.

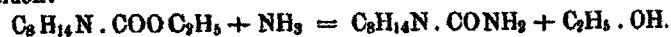
Wasserstoffatom des neu eingetretenen Ammoniakrestes durch Kalium ersetzt worden ist.

Berücksichtigt man jetzt die oben nachgewiesene Thatsache, dass die mit Wahrscheinlichkeit in der Base $C_9H_{16}ON_2$ vorhandene Carbonylgruppe keine Ketonreaction giebt, so kommt man zu dem Schlusse, dass zwischen dem neu eingetretenen Ammoniakrest und der Carbonylgruppe eine Wechselbeziehung besteht, wie in den Säureamiden. Eine derartige gegenseitige Beeinflussung findet erfahrungsgemäss nur dann statt, wenn der Stickstoffrest und die CO-Gruppe unmittelbar an einander gekettet sind. Wo dies nicht der Fall ist, wie beispielsweise in den α -Amidoketonen, da bewahrt der Aminrest seinen Basencharakter und das Carbonyl büsst seine Fähigkeit, als Keton zu reagiren, nicht ein.

Und in der That enthält die Base $C_9H_{16}ON_2$ die Säureamidgruppe $CO \cdot NH_2$. Denn sie geht beim Kochen mit wässrigen Alkalien oder beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° fast quantitativ in eine Amidosäure $C_9H_{14}N \cdot COOH$ über, unter Verlust eines Moleküls Ammoniak nach der Gleichung:



Esterificirt man die so erhaltene Amidosäure mittels Alkohols und gasförmiger Salzsäure und erhitzt ihren Ester mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man ihr Säureamid, die Base $C_9H_{16}ON_2$, zurück:



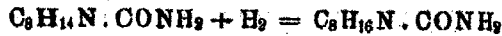
Aus der Thatsache, dass die Base $C_9H_{16}ON_2$ ein Säureamid ist, ergibt sich mit Sicherheit, dass bei der Ueberführung des Triacetonamins über sein Dibromid in das Amid der Piperidonring entweder zu einer offenen Kette oder vielleicht in einen — um die herausgeschälte Carbonylgruppe ärmeren — Fünfring übergegangen ist. Dieser Process hat entweder schon bei der Bromirung des Triacetonamins oder bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Dibromid stattgefunden.

Es ist nun ohne Zweifel das letztere der Fall. Denn wir konnten mit Hilfe von Zinkstaub und Eisessig das Dibromtriacetonamin glatt zu Triacetonamin¹⁾ reduciren.

Zu gleicher Zeit mit der Aufspaltung des Piperidonringes hat sich offenbar die Säureamidgruppe gebildet und — eine ungesättigte Bindung. Letzteres geht daraus hervor, dass sowohl das Amid $C_9H_{16}ON_2$, wie auch die durch Verseifen aus demselben erhältliche Amidosäure Chamäleon in verdünnt schwefelsaurer Lösung im Sinne der Reaction von A. v. Baeyer sofort entfärben.

¹⁾ Identificirt durch seinen Schmelzpunkt (58°) und durch die Ueberführung in Triacetonalkamin und das Triacetonaminoxim nach Harries (diese Berichte 29, 667).

Ferner folgt dies daraus, dass das Amid durch nascirenden Wasserstoff in ein um 2 Wasserstoffatome reicheres gesättigtes Amid nach der Gleichung:

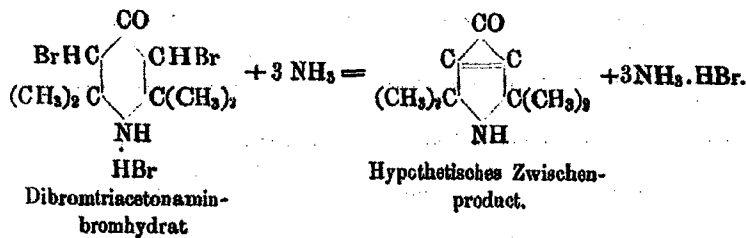


übergeht, welches ein Nitrosamin giebt und sich durch Jodmethyl in eine tertiäre methylierte Base überführen lässt.

Das Vorhandensein der ungesättigten Bindung ist von grosser Wichtigkeit für die Aufklärung der Constitution sowohl des Dibromtriacetonamins, wie auch des Amids, $C_8H_{16}ON_2$. Denn sie kann sich nur zwischen den β -Kohlenstoffatomen des Dibromtriacetonamins durch zweimalige Abspaltung von Bromwasserstoff gebildet haben, weil nur an den β -Kohlenstoffen — durch die Nähe der Ketogruppe — bewegliche Wasserstoffatome sich befinden, die mit den beiden Bromatomen als Bromwasserstoff austreten können.

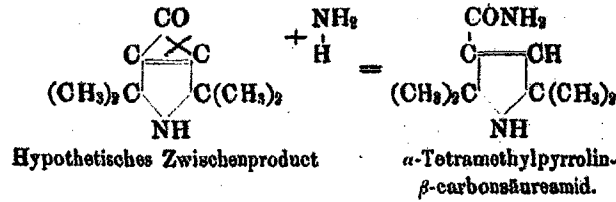
Beim Dibromtriacetonamin befürwortet die Doppelbindung die a priori wahrscheinlichere symmetrische Formel II (siehe oben), für die auch der Umstand spricht, dass das Dibromid in der Wärme Fehling'sche Lösung reducirt. Denn unseres Erachtens würde eine Abspaltung von BrH unter Bildung einer Kohlenstoff-Doppelbindung bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein asymmetrisches Dibromtriacetonamin der Formel I nicht stattgefunden haben. Man sollte vielmehr bei dieser Formel eher einen einfachen Austausch von Brom gegen den NH -Rest erwarten, als bei der symmetrischen Formel II, wo ein Austausch der beiden Bromatome gegen die Gruppe NH zur Entstehung eines complicirten Brückensystems von der Zusammensetzung IV hätte führen müssen.

Von nicht geringerer Bedeutung ist die Doppelbindung zwischen den β -Kohlenstoffen für die Constitutionsbestimmung des Amids $C_8H_{14}N \cdot CONH_2$. Denn in Folge ihrer Bildung aus dem Dibromtriacetonamin bei der Einwirkung von Ammoniak ist — wahrscheinlich in erster Phase der Reaction — in dem Triacetonamin ein ungesättigter Ring entstanden, der sich aus vier Kohlenstoffen und einem Stickstoffatom zusammensetzt, wie folgende Gleichung zeigt:



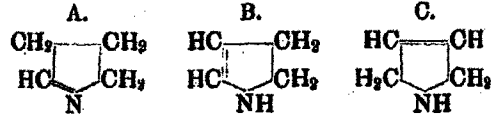
In diesem hypothetischen Zwischenproduct besteht offenbar eine starke Ringspannung, sodass es durch überschüssig vorhandenes

Ammoniak sofort eine Aufspaltung erleidet, die sich vielleicht folgendermassen vollzieht:



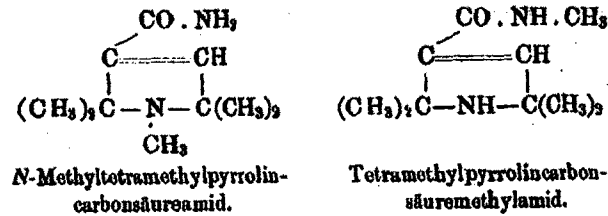
Wir sind weit davon entfernt, uns in Speculationen darüber zu ergehen, warum die Reaction zwischen Ammoniak und Dibromtriacetonamin gerade zu einem Säureamid geführt hat, dessen Bildung befremdlich erscheinen mag. Jedenfalls ist die in der zweiten Gleichung für das ungesättigte Amid $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CONH}_2$ aufgestellte Formel die einzige, welche mit sämtlichen Reactionen desselben harmonirt. Auch scheint uns die durch obige Gleichungen wiedergegebene Umwandlung des Dibromtriacetonamins in das Amid den Vorgang am einfachsten und ungezwungensten zu deuten.

Das Amid würde demnach einen Pyrrolinring enthalten und als α -Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäureamid zu bezeichnen sein. Es leitet sich von dem dritten der durch die Lage ihrer Doppelbindung sich unterscheidenden, theoretisch möglichen Grundtypen des Pyrrolins ab:

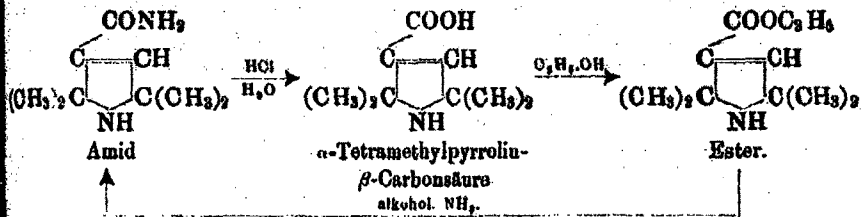


Zum Schluss geben wir unter Benutzung der Constitutionsformeln eine kurze Uebersicht der besprochenen Reactionen.

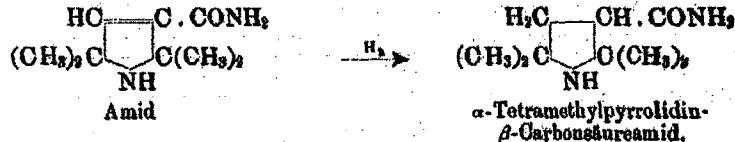
Durch Einwirkung von Jodmethyl wird das Amid $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CONH}_2$ in der secundären Amingruppe methyliert, während bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibromtriacetonamin die Säureamidgruppe methyliert erscheint. Die beiden Basen sind isomer:



Durch Verseifen entsteht aus dem Amid die zugehörige Amido-
säure, deren Ester mit alkoholischem Ammoniak das Amid regeneriert:



Durch nascirenden Wasserstoff geht das Tetramethylpyrrolin-
carbonsäureamid in das entsprechende Pyrrolidinderivat über:

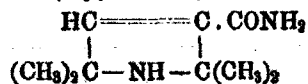


Das so erhaltene Amid der Tetramethylpyrrolidincarbonsäure
liefert beim Erhitzen mit Salzsäure die zugehörige Säure und bei der
Behandlung mit Brom und Kalilauge nach der Methode von A. W.
Hofmann das β -Amino- α -tetramethylpyrrolidin, eine stark basische
Flüssigkeit vom Sdp. 174°.

Die letztgenannten Körper unterliegen zur Zeit einem genaueren
Studium.

Experimenteller Theil.

α -Tetramethylpyrrolin- β -Carbonsäureamid,



Der Körper ist bereits von dem Einen von uns unter dem Namen
»Iminotriacetamin« beschrieben worden¹⁾. Es ist der damals über
die Base gemachten Mittheilung hinzuzufügen, dass dieselbe in ver-
dünnt schwefelsaurer Lösung sofort Permanganat entfärbt und dem-
nach ungesättigt ist. Sie reagirt nicht mit Hydroxylamin, Phenyl-
hydrazin und Blausäure.

Endlich überzeugten wir uns nochmals von der einfachen Mole-
kulargrösse der Base mit Hilfe der Siedepunktmethode:

0.2102 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 25.30 g Benzol
um 0.132°.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. M 168. Gef. M 169.

¹⁾ loc. cit.

Die Monoacetylverbindung, $C_9H_{13}N(C_2H_3O).CO NH_2$, des Amids erhält man, wenn man 2 g der Base mit 8 g Essigsäureanhydrid etwa 3 Minuten lang kocht. Der beim Erkalten sich ausscheidende Acetylkörper wurde aus Eisessiglösung durch Aether in Krystallwarzen vom Schmp. 256—256.5° gefällt. Bei 140° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1725 g Sbst.: 0.3968 g CO_2 , 0.1354 g H_2O .
0.1687 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{11}H_{15}O_2N_2$. Ber. C 62.86, H 8.57, N 13.33.
Gef. » 62.73, » 8.72, » 13.33.

Das Mononitrosamin, $C_9H_{13}N(NO).CONH_2$, fällt aus beim Versetzen einer durch Salzsäure neutralisirten Lösung von 2 g Amid in 4 ccm Wasser mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser. Aus Aceton krystallisirt das Nitrosoderivat in feinen, weissen Nadelchen vom Schmp. 201°. Zur Analyse bei 110° getrocknete Substanz lieferte:

0.162 g Sbst.: 82 ccm N_2 (15°, 738 mm).

$C_9H_{13}ON_2$. Ber. N 21.82. Gef. N 21.55.

Perbromid des bromwasserstoffsäuren Amids,
 $C_9H_{13}ON_2, HBr, Br_2$.

Lässt man in die bromwasserstoffsaure Lösung von 2 g Amid 1.5 g Brom, in 2 g BrK und 6 ccm Wasser gelöst, eintropfen, so fällt sofort das Perbromid als ein orangegefärbter Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren desselben aus kochendem Eisessig erhält man gelbrothe Blätter und Schuppen, die bei 201° schmelzen.

Das Perbromid ist im Gegensatz zu den meisten anderen Körpern dieser Art auffallend beständig in trockenem Zustande, verräth aber seine Natur dadurch, dass es beim Kochen mit Wasser sofort alles Brom verliert und beim Erwärmen mit Aceton die Augen angreifende Dämpfe bromirten Acetons entwickelt. Längere Zeit auf 120° erhitzt, verliert es auch in trockenem Zustande sein Brom und liefert bromwasserstoffsäures Amid zurück. Es ist uns auf keine Weise gelungen, das Brom des Perbromids an die ungesättigte Kohlenstoffbindung im Amid zu verschieben, wie dies nach der von Samtleben¹⁾ im hiesigen Institut gemachten Beobachtung bei dem Perbromid des Triacetoninbromhydrates erfolgt, wenn man es zum Schmelzpunkt erhitzt:



¹⁾ Diese Berichte 32, 667.

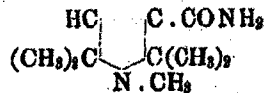
Es ist also durch Brom die ungesättigte Bindung in dem Amid nicht nachweisbar.

Zur Analyse wurde das Perbromid im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1195 g Sbst.: 0.1658 g AgBr.

$C_9H_{16}ON_2, HBr, Br_2$. Ber. Br 58.68. Gef. Br 59.04.

N-Methyl-Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid,



Das Jodhydrat der methyilirten Base entsteht bei 10–14-tägiger Einwirkung von 1 Mol. (16 g) Jodmethyl auf 1 Mol. Amid (16 g in 45 ccm Methylalkohol gelöst). Es hinterbleibt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels ölig und wird beim Behandeln mit Essigester krystallinisch. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus einem Gemisch von Methylalkohol und Essigester krystallisirt das Jodhydrat in feinen Nadelchen, die bei 221–222° schmelzen. Trocknet man das Salz bei 110°, so färbt es sich gelblich.

0.2602 g Sbst.: 0.1959 g AgJ.

0.1595 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{10}H_{18}ON_2, HJ$. Ber. J 40.97, N 9.08.

Gef. » 40.69, » 9.08.

Die freie methyilirte Base, aus der wässrigen Lösung des Jodhydrates durch Alkali abgeschieden, ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und heissem Benzol, etwas schwerer löslich in Ligroin (Löslichkeit ca. 1:5). Aus letzterem krystallisirt der Körper in rautenförmigen Täfelchen vom Schmp. 104°. Um die Base ganz wasserfrei zu erhalten, mussten wir sie stundenlang über Stangenkali und Baryumoxyd in Ligroinlösung kochen. Bei dieser Operation scheidet sich in grossen Mengen ihr Kaliumsalz, dessen schon im theoretischen Theil dieser Abhandlung Erwähnung gethan worden ist, als weisses Pulver aus. Zur Analyse wurde die Base mehrere Tage über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und dann noch kurze Zeit auf 90–95° erhitzt.

0.0545 g Sbst.: 0.1807 g CO_2 , 0.0506 g H_2O .

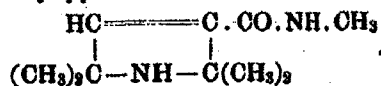
0.0424 g Sbst.: 0.1021 g CO_2 , 0.0896 g H_2O .

$C_{10}H_{18}ON_2$. Ber. C 65.93, H 9.89.

Gef. » 65.40, 65.67, » 10.31, 10.37.

Die Salze des Körpers sind meistens sehr leicht löslich in Wasser, selbst das Gold- und Platin-Doppelsalz. Isomer mit der methyilirten Base ist das

Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethamid,



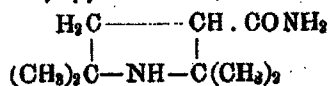
Dasselbe bildet sich beim Auflösen von Dibromtriäcetonamin in wässrigem 28-proc. Methylamin. Die Base scheidet sich durch Zusatz von Alkali zu der Lösung als ein allmählich erstarrendes Oel ab. Sie ist leicht löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, in Ligroin löst sie sich weniger leicht. Aus langsam verdunstendem Aether krystallisirt die Substanz in haarfeinen, seidenglänzenden, filzigen Nadeln, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 66—67° liegt. Im Vacuum destillirt der Körper unzersetzt. Er verliert hierbei anhaftendes Wasser und zeigt dann den erhöhten Schmp. von 78°.

Zur Analyse gelangte das Golddoppelsalz der Base, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$. Man erhält es beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Goldchlorid. Aus Wasser krystallisirt das Chloraurat in hübschen, zu Büscheln vereinigten Prismen, die beim Aufbewahren über Schwefelsäure im Vacuum Krystallwasser verlieren und wasserfrei bei 190° schmelzen.

0.1857 g Sbst.: 0.0695 Au.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON}_2, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$. Ber. Au 37.74. Gef. Au 37.48.

Die Base entfärbt saure Permanganatlösung.

 α -Tetramethylpyrrolidin- β -carbonsäureamid,

Zur Reduction des Tetramethylpyrrolincarbonsäureamids wurden 30 g desselben in der 10-fachen Menge Wasser gelöst und in die schwach ungesäuerte Lösung portionsweise 900 g 2.5-proc. Natriumamalgam eingetragen. Nach Beendigung der Reduction wurde der neue Körper durch Alkali ausgeschieden. Er ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Toluol und Aether, dagegen leicht in Alkohol und Aceton. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Toluol schmolz das neue Amid bei 121° unter vorhergehendem Sintern bei 116°. Wie die Analysen ergaben, enthielt der Körper noch beträchtliche Mengen Wasser. Dasselbe liess sich weder durch Trocknen bei 120°, noch durch stundenlanges Kochen der Toluollösung mit festem Stangenkali oder Baryumoxyd entfernen. Erst als wir das Amid auf 180—200° erhitzen und dann mehrere Male mit Hilfe eines Anschütz'schen Fractionirkolbens für feste Substanzen im Vacuum destillirten, erhielten wir es frei von Wasser und constant unter einem Druck von 13 mm bei 157—159.5° (Bad 178—185°)

siedend. Schliesslich krystallisirten wir es noch aus Toluol um und trockneten den Körper zur Analyse bei 105–110°. Er schmolz jetzt glatt bei 129–130°.

0.8898 g Sbst.: 0.9006 g CO₂, 0.3818 g H₂O.

0.1906 g Sbst.: 0.4428 g CO₂, 0.1868 g H₂O.

C₉H₁₈ON₂. Ber. C 63.53, H 10.59.

Gef. » 63.01, 63.36, » 10.89.

Das Chlorhydrat des Amids ist recht leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Das Bromhydrat, C₉H₁₈N₂O, HBr, stellten wir dar, indem wir 2–3 g der Base in wenig concentrirter Bromwasserstoffsäure lösten und dann successive Alkohol und Aether zusetzten. Es bildet kleine, glänzende, prismatische Kryställchen, die bei 256° schmelzen.

0.2272 g Sbst.: 0.1706 g AgBr.

C₉H₁₈ON₂, HBr. Ber. Br 31.87. Gef. Br 31.95.

Das Pikrat entsteht beim Zusammengeben einer concentrirten heissen, wässrigen Lösung des Amids mit einer heissen, alkoholischen Lösung von Pikrinsäure. Gelbe, glänzende Prismen aus Wasser, vom Schmp. 189°. Besonders charakteristisch ist das

Golddoppelsalz des Amids, C₉H₁₈ON₂, HCl, AuCl₃.

Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich (1:2) und bildet centimeterlange, goldgelbe, flache Nadeln und Spiesse, die bei 210° schmelzen.

0.1666 g Sbst.: 0.1309 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

0.2032 g Sbst.: 10 cem N (17°, 734 mm).

0.2119 g Sbst.: 0.0819 g Au.

C₉H₁₈ON₂, HCl, AuCl₃. Ber. C 21.18, H 3.72, N 5.49, Au 38.63.

Gef. » 21.43, » 3.75, » 5.51, » 38.65.

Das Platindoppelsalz, (C₉H₁₈ON₂ · HCl)₂PtCl₄, scheidet sich in Form orangefarbener, rautenförmiger Täfelchen aus, wenn man die mit Platinchlorid versetzte, alkoholische Lösung des salzsauren Amids im Vacuum eindunstet. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser und spaltet beim Kochen leicht Platinsalmiak ab. Zur Analyse wurde es mit Alkohol und Aether gewaschen und bei 105° getrocknet.

0.3242 g Sbst.: 0.0838 g Pt.

(C₉H₁₈ON₂ · HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 25.90. Gef. Pt 25.85.

Nitroso-Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid,

C₈H₁₅N(NO)CONH₂.

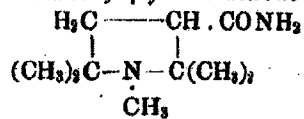
Giebt man zu einer schwach sauren Lösung von 1 g Amid in möglichst wenig Wasser die einem Mol.-Gew. entsprechende Menge Natriumnitrit (0.36 g), so fällt das Nitrosamin nicht, wie bei dem Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid, sofort aus, sondern erst beim

Erwärmen. Es krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, die bei 229° schmelzen.

0.104 g Sbst.: 19.6 ccm N (14°, 736 mm).

$C_9H_{17}O_2N_3$. Ber. N 21.11. Gef. N 21.42.

N-Methyl-Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid,



Das Jodhydrat, $C_{10}H_{20}ON_2$, HJ. Vermischt man eine Lösung von 15 g Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamid in 45 g Methylalkohol mit 15 g Jodmethyl, so beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung des Jodhydrates der methyilirten Base. Nach etwa 8 Tagen ist alle secundäre Base in die tertiäre übergeführt und der grösste Theil des Salzes auskrystallisirt. Den Rest gewinnt man durch Abdestilliren des Methylalkohols. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Holzgeist. Zur Analyse wurde es mehrere Male aus 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Abgestumpfte, glänzende Prismen, deren Schmelzpunkt über 250° liegt.

0.2778 g Sbst.: 0.2101 g AgJ.

$C_{10}H_{20}ON_2$, HJ. Ber. J 40.71. Gef. J 40.87.

Die freie Base wird aus der wässrigen Lösung des Jodhydrates durch Alkali ausgeschieden. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Benzol, Aceton, Aether und Ligroin. Aus Aceton schießt sie in feinen Nadeln an, die bei 142° unter vorhergehendem Sintern schmelzen. Das Amid hält, ebenso wie die bisher beschriebenen Amide, energisch Wasser fest. Dasselbe entweicht erst, wenn die Substanz auf Temperaturen über 150° erhitzt wird. Destillirt man darauf die Base noch einige Male im Vacuum, so geht sie zum Schluss unter einem Druck von 11 mm constant bei 165--167° (Bad 180°) über und enthält jetzt kein Wasser mehr. Vor der Analyse haben wir sie noch einmal aus Benzol umkrystallisirt und einige Tage im Vacuum stehen lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 142--144°.

0.1824 g Sbst.: 0.4836 g CO_2 , 0.1836 g H_2O .

0.1388 g Sbst.: 19.4 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{10}H_{20}ON_2$. Ber. C 65.22, H 10.87, N 15.22.

Gef. » 64.83, » 11.18, » 15.30.

Die Base entfärbt nicht saure Permanganatlösung. — Die wässrige Lösung des Chlorhydrates der Base ist sowohl in neutralem Zustande, als auch bei grossem Ueberschuss von Salzsäure gegen salpetrige Säure beständig. Beim Erwärmen entwickelt die stark saure Lösung spurenweise Formaldehyd, ohne dass dabei das Amid wesentlich verändert würde.

Das pikrinsaure Salz bildet sich, wenn man eine heisse, wässrige Lösung des Amids mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Es bildet haarfeine Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei 160° liegt. Im Vacuum getrocknetes Salz gab folgende Zahlen:

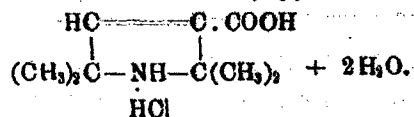
0.1075 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 735 mm).

$C_{16}H_{21}O_8N_5$. Ber. N 16.95. Gef. N 17.09.

Das Goldsalz bildet quadratische Täfelchen aus Wasser. Schmp. 172°.

Das Platinsalz fällt beim Eintropfen von Platinchlorid in die wässrige Lösung des salzsauren Amids in Form brauner, mikroskopischer Stäbchen aus, die bei 227° schmelzen. Beide Salze scheiden leicht Gold resp. Platin ab.

Salzsaures Salz der α -Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäure,



Die Umwandlung des Tetramethylpyrrolincarbonsäureamids in die zugehörige Säure gelingt am leichtesten durch Kochen mit wässrigem Alkali. Doch haben wir es vorgezogen, das Amid mittels rauchender Salzsäure zu verseifen, weil man auf diese Weise die Säure rascher frei von anorganischen Verunreinigungen erhält. Zu diesem Zwecke wurden je 20 g Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid 3 Stunden lang mit 50 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im Einschlußrohr auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten war der ganze Rohrinhalt zu einem dicken Brei feiner, centrisch angeordneter Nadeln erstarrt. Derselbe wurde abgesaugt und die Mutterlauge eingedampft, wodurch noch weitere Mengen der Säure gewonnen wurden. Die Gesamtmenge des erhaltenen Körpers, der ein Gemisch von salzsaurer Säure und Salmiak darstellte, betrug 28.7 g, was abzüglich der theoretisch sich bildenden Menge Chlorammonium einer Ausbeute von ca. 93 pCt. der Theorie an Säure entspricht. Aus Wasser scheidet sich die Säure bei langsamer Krystallisation in gut ausgebildeten, dicken, sechseitigen Täfelchen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.1460 g pulverisirte Sbst. verloren bei 105–110°: 0.0216 g Wasser.

$C_9H_{15}NO_2$, HCl + 2H₂O. Ber. H₂O 14.91. Gef. H₂O 14.80.

Das entwässerte Salz zeigte folgenden Chlorgehalt:

0.2502 g Sbst.: 0.1744 g AgCl.

$C_9H_{15}NO_2$, HCl. Ber. Cl 17.23. Gef. Cl 17.24.

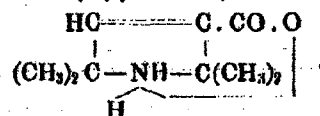
Das Golddoppelsalz der salzsauren Säure, $C_9H_{15}NO_2$, HCl, AuCl₃ + H₂O, bildet sich durch Versetzen der concentrirten Lösung des Chlorhydrates mit Goldchloridlösung. Es krystallisirt

langsam in feinen, aneinander gelagerten, goldgelben Nadeln aus. Obgleich zu seiner Darstellung reine Säure verwandt worden war und das Golddoppelsalz mehrmals umkrystallisirt wurde, zeigte es keinen glatten Schmelzpunkt, sondern sinterte schon unter 150° , schmolz aber erst gegen 185° zu einer rothen Flüssigkeit. Wir führen diese Erscheinung auf einen Gehalt an Krystallwasser zurück. Thatsächlich lieferte uns die Analyse Zahlen, die scharf auf ein Salz mit einem Molekül Wasser stimmen.

0.0888 g Sbst.: 0.0332 g Au.

$C_9H_{15}NO_2, HCl, AuCl_3 + H_2O$. Ber. Au 37.88. Gef. Au 37.39.

α -Tetramethylpyrrolin- β -carbonsäure,



Aus dem salzsauren Salze erhält man die freie Säure durch Eindampfen mit Bleioxyd auf dem Wasserbade. Man wiederholt diese Operation so lange, bis in der Lösung grössere Mengen von Chlor nicht mehr nachzuweisen sind. Dann wird das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Aus der heissen, eingedampften Lösung scheidet sich die Amidosäure leicht ab, weil sie die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, in heissem Wasser bedeutend schwerer löslich zu sein, als in kaltem. Filtrirt man daher die ausgeschiedene Säure nicht heiss ab, so geht sie beim Abkühlen grossentheils wieder in Lösung. In Folge der erwähnten Eigenschaft ist sie leicht von anwesendem Salmiak und anderen anorganischen Verunreinigungen zu trennen. Aus heissem Wasser abgeschieden, bildet die Säure ein glänzendes Pulver vom Schmp. 300° . Sie entfärbt, wie das Amid, saure Permanganatlösung. Zur Analyse wurde die Substanz mehrere Stunden lang bei 110 — 120° getrocknet.

0.1792 g Sbst.: 0.4184 g CO_2 , 0.1482 g H_2O .

0.1608 g Sbst.: 12.4 ccm N (20.5° , 745 mm).

$C_9H_{15}NO_2$. Ber. C 68.90, H 8.88, N 8.28.

Gef. » 63.68, » 9.19, » 8.58.

Lässt man eine wässrige Lösung der Säure lange stehen, so erhält man prachtvoll ausgebildete, dicke, monokline Säulen oder grosse sechsseitige Tafeln der Säure mit 2 Mol. Krystallwasser. Verwahrt man die Krystalle in trockenem Zustande auf, so verwittern sie allmählich.

0.1085 g Sbst. verloren 0.0189 g Wasser bei 105° .

$C_9H_{15}NO_2 + 2H_2O$. Ber. H_2O 17.56. Gef. H_2O 17.42.

Die Lösungen der Säure zeigen Neigung zur Schimmelbildung.

Tetramethylpyrrolincarbonsäuremethylester,
 $C_8H_{14}N.COOCH_3$.

Zur Darstellung des Esters kocht man trockne, salzsaure Säure mit der 5-fachen Menge Methylalkohol während 4 Stunden am Rückflusskühler und leitet gleichzeitig gasförmige Salzsäure ein. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols bleibt ein dickes, bräunliches Oel zurück, das den salzsauren Ester enthält. Zur Abscheidung der freien Esterbase giesst man das Oel vorsichtig in eiskalte Pottaschelösung, die mit Aether überschichtet ist, welch' letzterer den freien Ester aufnimmt. Nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat und Abdunsten des Aethers bleibt ein Oel zurück, das schon nach zweimaliger Destillation ganz constant bei 201° (Thermometer i. D.) unter 740 mm Barometerstand siedet. Der Methylester ist eine in Wasser nicht unlösliche, bewegliche, farblose Flüssigkeit, die einen sehr schwachen, doch betäubenden Geruch besitzt.

0.1807 g Sbst.: 9.2 ccm N (18° , 737 mm).

$C_{10}H_{17}NO_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.77.

Tetramethylpyrrolincarbonsäureäthylester,
 $C_8H_{14}N.CO_2C_2H_5$.

Entsteht analog dem Methylester bei Anwendung von Aethylalkohol und gleicht ihm in jeder Hinsicht. Sein Siedepunkt liegt bei 212° (Thermometer bis 150° i. D.) unter 740 mm Barometerstand.

0.1173 g Sbst. ¹⁾: 7.8 ccm N (16.3° , 737 mm).

$C_{11}H_{19}NO_2$. Ber. N 7.17. Gef. N 7.50.

**Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf
den Aethylester.**

Die Bildung des Säureamids aus dem Ester durch alkoholisches Ammoniak geht äusserst träge vor sich. Dennoch ist es uns gelungen, einige Zehntel-Gramm des Säureamids zu erhalten, die genügt haben, um mit aller Bestimmtheit die Identität desselben mit derjenigen Base nachzuweisen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dibromtriäcetonamin entsteht. Wir erhitzen je 1–2 g des reinen Aethylesters mit je 8 ccm bei 0° mit trockenem Ammoniak gesättigten Methylalkohols im Einschlussrohr während ca. 36 Stunden auf 180 – 200° . Dann wurden überschüssiges Ammoniak und Methylalkohol abgedunstet,

¹⁾ Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bereiteten uns die beiden Ester grosse Schwierigkeiten, weil bei der Verbrennung ausserordentlich leicht unverbranntes Kohlenoxyd entweicht. Bei dem Aethylester gelang es uns überhaupt nicht, das entstandene Kohlenoxyd trotz grösster Vorsicht ganz zu verbrennen. In Folge dessen sahen wir uns genöthigt, das erhaltene Gas über Kupferchlorürlösung so lange stehen zu lassen, bis keine Volumverringernng mehr stattfand.

der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Kali versetzt. Es schied sich ein braunes Oel ab, das neben unverändertem Ester das Säureamid enthielt. Durch Zusatz von einigen Tropfen Aether fiel das Amid flockig aus. Dann wurde es durch Streichen auf Thonplatten vom anhängenden Oel befreit und einige Male aus Benzol umkrystallisirt. Das Amid zeigte nun alle die charakteristischen Eigenschaften der aus Ammoniak und Dibromtriacetonamin erhältlichen Base: den Schmp. 180–181°, die nämliche Krystallform und die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Um jeden Irrthum auszuschliessen, haben wir das Amid noch in das Nitrosamin übergeführt, das beim Versetzen der neutralen Lösung ihres Chlorhydrates mit Natriumnitrit sofort ausfiel und aus Aceton in Nadelchen vom richtigen Schmp. 201° krystallisirte.

Basel. Prof. Nietzki's Laboratorium für organ. Chemie.

310. Victor Paul: Ueber 1-Aethylphtalazin und einige Abkömmlinge des Phtalazons.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die von S. Gabriel und G. Eschenbach¹⁾ angegebene Methode der Darstellung von Phtalazinen, welche auf der Reduction der Chlorphtalazine beruht:



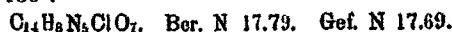
ist bisher nur für die Gewinnung des Phtalazins und des Methylphtalazins verwerthet worden.

Ich habe auf gleichem Wege das Aethylphtalazin bereitet. Der Beschreibung dieser Base schicke ich zur Ergänzung früherer Angaben einige Bemerkungen über Salze des Chlorphtalazins und seine Reduction zu Phtalazin voraus.

I. Salze des 4-Chlorphtalazins.

Diese Salze, die bereits früher²⁾ nur kurz erwähnt worden sind, lassen sich nicht umkrystallisiren, da sie besonders in der Wärme leicht verharzen. Sie wurden daher nach der Ausfällung nur gewaschen, abgesogen und im Vacuum getrocknet.

Das Pikrat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClN}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, bildet lange Nadeln vom Schmp. 135°:



¹⁾ Diese Berichte 30, 3022.

²⁾ Ebend. 26, 526.

Das Chloroplatinat, $(C_8H_5ClN_2)_2H_2PtCl_6$, fällt in orangegelben Nadeln vom Schmp. 205° aus.

0.1960 g Sbst.: 0.051 g Pt.

$C_{10}H_{19}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 26.29. Gef. Pt 26.02.

Das Ferrocyanat, $(C_8H_5N_2Cl)_2H_4Fe(CN)_6$, bildet orangegelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.2195 g Sbst.: 0.0620 g Fe_2O_3 .

$C_{22}H_{14}N_{10}Cl_2Fe$. Ber. Fe 9.89. Gef. Fe 10.28.

II. Die Reduction des 4-Chlorphtalazins

mit Jodwasserstoff ist kurz bereits in diesen Berichten (80, 3024) geschildert worden.

Ich prüfte die Reaction etwas näher, um das etwa als Zwischenproduct entstehende 4-Jodphtalazin zu isoliren.

Zu dem Zweck kochte ich 8 g 4-Chlorphtalazin mit 40 ccm Jodwasserstoff vom Sdp. 127° und 5 g rothem Phosphor in einem Kolben mit eingeschlifftem Kühlrohr. Bereits nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen ergab eine Probe der Flüssigkeit mit Kali eine völlig halogenfreie Base. Nun wurde der ganze Kolbeninhalt nach dem Verdünnen mit Wasser vom Phosphor abfiltrirt, das Filtrat zur Wiedergewinnung der Jodwasserstoffsäure im Vacuum eingedampft, aus der zurückbleibenden gelben Krystallmasse die Base freigemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Das Phtalazin¹⁾ lässt sich nicht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck reinigen, denn es geht bei etwa 315° als eine himbeerrothe zähe Flüssigkeit unter Entwicklung von Ammoniak über. Dagegen destillirt es bei 29 mm Druck und 189° , respective bei 175° und 17 mm Druck als farbloses Oel (3.5 g), welches zu einem festen Krystallkuchen vom Schmp. 90° erstarrt.

Die Reduction des Chlorphtalazins verläuft also ungemein schnell bis zum Phtalazin, während bei der Behandlung von 1.4-Methylchlorphtalazin²⁾ und 1.4-Aethylchlorphtalazin (s. unten) mit Jodwasserstoff zunächst Alkyljodphtalazin entsteht, welches erst nach mehrstündigem Kochen das Jod abgibt.

Ausser den bereits bekannten stellte ich folgende Salze des Phtalazins dar:

Das Jodhydrat, $C_8H_5N_2, HJ$, bildet citronengelbe Krystalle, löst sich ziemlich leicht in Wasser, färbt sich bei 200° braun und schmilzt bei 203° .

0.1817 g Sbst.: 0.1620 g AgJ.

$C_8H_7N_2J$. Ber. J 49.23. Gef. 49.30.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2211.

²⁾ Diese Berichte 80, 3026.

Das Ferrocyanat, $(C_6H_5N_2)_2H_4Fe(CN)_6$, besteht aus gelben, schräg abgeschnittenen Prismen, welche keinen Schmelzpunkt besitzen.

0.2788 g Sbst.: 0.0440 g Fe_2O_3 .

$C_{22}H_{16}N_{10}Fe$. Ber. Fe 11.77. Gef. Fe 11.81.

Goldsalz, $C_6H_5N_2, HAuCl_4$, gelbe Nadeln, schmilzt bei 200°.

0.1828 g Sbst.: 0.0760 g Au.

$C_6H_7N_2AuCl_4$. Ber. Au 41.82. Gef. Au 41.58.

III. 1.4-Aethylchlorphthalazin¹⁾.

31 g Propiophenon-*o*-carbonsäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3$, führte ich mit 23 g Hydrazinsulfat, die in 53 ccm 7-fach normaler Natronlange gelöst waren, durch halbstündiges Kochen in 1-Aethylphthalazon vom Schmp. 168—169° über (Ausbeute: 28 g), welches genau ebenso wie die entsprechende Methylverbindung (diese Berichte 30, 3025) in 1.4-Aethylchlorphthalazin vom Schmp. 93° verwandelt wurde.

Die Base wurde durch folgende Salze charakterisirt:

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9N_2Cl, HCl$, sehr leicht in Wasser löslich, schießt aus absolutem Alkohol in dicken Nadeln vom Schmp. 183—184° an.

0.2084 g Sbst.: 0.1330 g AgCl.

$C_{10}H_{10}N_2Cl_2$. Ber. Cl 15.50. Gef. Cl 15.79.

Das Goldsalz, $C_{10}H_9N_2Cl, HAuCl_4$, fällt in gelben Nadeln aus, die bei 116° schmelzen und sich bei 150° unter Aufschäumen zersetzen.

0.2183 g Sbst.: 0.0587 g Au.

$C_{10}H_{10}N_2AuCl_5$. Ber. Au 27.09. Gef. Au 26.89.

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N_2Cl)_2H_2PtCl_6$, ist goldgelb.

0.1855 g Sbst.: 0.0451 g Pt.

$C_{20}H_{20}N_4PtCl_8$. Ber. Pt 24.45. Gef. Pt 24.31.

Das Ferrocyanat, $(C_{10}H_9N_2Cl)_2H_4Fe(CN)_6$, krystallisirt in orangefarbenen, sternförmig gruppirtten Nadeln.

0.3202 g Sbst.: 0.0427 g Fe_2O_3 .

$C_{26}H_{22}N_{10}Cl_2Fe$. Ber. Fe 9.32. Gef. Fe 9.34.

Das Pikrat, $C_{10}H_9N_2Cl, OH(NO_2)_2C_6H_2$, fällt in gelben Nadeln aus.

0.1970 g Sbst.: 27.2 ccm N (17.7°, 768 mm).

$C_{16}H_{12}N_6ClO_7$. Ber. N 16.61. Gef. N 16.23.

Das Bichromat, $(C_{10}H_9N_2Cl)_2H_2Cr_2O_7$, stellt orangefarbige Nadeln dar, die sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung stark aufblähen, ohne vorher zu schmelzen.

0.2704 g Sbst.: 0.0680 g Cr_2O_3 .

$C_{20}H_{20}N_4Cl_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 25.28. Gef. Cr_2O_3 25.15.

¹⁾ Nach einem von G. Daube im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren dargestellt.

1.4-Aethyljodphtalazin, $C_8H_4 \begin{matrix} C(C_2H_5):N \\ \diagdown \quad \diagup \\ OJ \quad \quad N \end{matrix}$

Werden 8 g 1.4-Aethylchlorphtalazin mit 5 g rothem Phosphor und 40 cem Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° eine Stunde lang gekocht, so schlägt die Farbe des Kolbeninhaltes von Rothbraun in Graubraun um. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Ganze abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand mit warmem, alkoholischem Ammoniak digerirt und filtrirt, wobei auf dem Filter nur rother Phosphor zurückbleibt. Aus dem Filtrat verjagt man den Alkohol mit Wasserdampf, wobei sich im Kolben Oeltropfen ausscheiden, die man durch Zusatz von mehr heissem Wasser wieder in Lösung bringen kann. Beim Erkalten krystallisirt die jodhaltige Base (6 g) vom Schmp. 78° aus.

0.1814 g Sbst.: 0.1493 g AgJ.

$C_{10}H_9N_2J$. Ber. J 44.72. Gef. J 44.47.

Ihr Jodhydrat, $C_{10}H_9N_2J, HJ$, bildet sehr schwer lösliche, orangegelbe Nadeln, die sich bei 175° dunkel färben, um bei 178° zu schmelzen.

0.1629 g Sbst.: 0.1853 g AgJ.

$C_{10}H_{10}N_2J_2$. Ber. J 61.55. Gef. J 61.46.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_9N_2J, HCl$, stellt etwas leichter lösliche, sternförmig verzweigte, gelbe Nadeln vom Schmp. 173° dar.

0.2296 g Sbst.: 0.1020 g AgCl.

$C_{10}H_{10}N_2JCl$. Ber. Cl 11.08. Gef. Cl 11.08.

Das Pikrat, $C_{10}H_9N_2J, OH(NO_2)_2C_6H_5$, fällt in langen, gelben Nadeln aus und schmilzt bei 141°.

0.1678 g Sbst.: 19.7 cem N (16°, 757 mm).

$C_{16}H_{12}N_2JO_7$. Ber. N 13.65. Gef. N 13.67.

Das Chlorplatinat, $(C_{10}H_9N_2J)_2H_2PtCl_6$, bildet gelbe Nadeln.

0.1862 g Salz: 0.0377 g Pt.

$C_{20}H_{20}N_4J_2PtCl_6$. Ber. Pt 19.91. Gef. Pt 20.25.

1-Aethylphtalazin, $C_8H_4 \begin{matrix} C(C_2H_5):N \\ \diagdown \quad \diagup \\ OH \quad \quad N \end{matrix}$

entsteht, wenn man die oben erwähnte Mischung von Aethylchlorphtalazin, Phosphor und Jodwasserstoff 3 Stunden lang kocht. Dabei ist schliesslich eine nur von rothem Phosphor durchsetzte, klare, gelbe Flüssigkeit entstanden. Sie wird verdünnt, filtrirt, im Vacuum bei 60° destillirt und die neue Base aus dem Rückstand mit Kalilauge als gelbe Oelschicht ausgeschieden, die man mit Chloroform ausschüttelt. Sie destillirt bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt, geht aber bei 206° und 25 mm Druck, resp. bei 190° und 16 mm Druck als farblose Flüssigkeit über (3.5 g), die schliesslich im Vacuum zu einer harten, bei 23.5° schmelzenden Masse erstarrte.

Das 1-Aethylphtalazin ist eine mit Wasser zerfließliche Base von neutraler Reaction und angenehmem, an Akazienblüthen erinnerndem Geruch und bitterem Geschmack, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Sie färbt sich an der Luft braun und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0.2508 g Sbst.: 0.6952 g CO₂, 0.1432 g H₂O.

0.1840 g Sbst.: 27 com N (19°, 763 mm).

C₁₀H₁₀N₂. Ber. C 75.95, H 6.33, N 17.72.

Gef. » 75.60, » 6.34, » 17.30.

Das Jodhydrat, C₁₀H₁₀N₂.HJ, fällt aus der alkoholischen Lösung durch Aether in spitzen, gelben Nadeln aus, die sich bei 200° braun färben und bei 203° schmelzen.

0.2602 g Sbst.: 0.2142 g AgJ.

C₁₀H₁₁N₂J. Ber. J 44.40. Gef. J 44.48.

Das Chlorhydrat, C₁₀H₁₀N₂.HCl, ist wie das Jodhydrat leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus 96-procentigem Alkohol in farblosen Stäben, welche bei 216° schmelzen.

0.1924 g Sbst.: 0.1416 g AgCl.

C₁₀H₁₁N₂Cl. Ber. Cl 18.25. Gef. Cl 18.21.

Das Pikrat, C₁₀H₁₀N₂.OH(NO₂)₂C₆H₃, goldgelbe Nadeln, schmilzt bei 175° unter Aufblähen.

0.2444 g Sbst.: 38 com N (18°, 762 mm).

C₁₀H₁₂N₂O₇. Ber. N 18.09. Gef. N 18.06.

Das Chlorplatinat, (C₁₀H₁₀N₂)₂H₂PtCl₆, fällt in orangefarbenen, schwerlöslichen Nadeln aus, die bei 180° unter Aufschäumen schmelzen.

0.3756 g Sbst.: 0.1008 g Pt.

C₂₀H₂₂N₄PtCl₆. Ber. Pt 26.78. Gef. Pt 26.83.

Das Goldsalz, C₁₀H₁₀N₂.HAuCl₄, goldgelbe Nadelsterne, schmilzt bei 144° und zersetzt sich erst bei 175°.

0.1731 g Sbst.: 0.0688 g Au.

C₁₀H₁₁N₂AuCl₄. Ber. Au 39.46. Gef. Au 39.46.

Das Bichromat, (C₁₀H₁₀N₂)₂H₂Cr₂O₇, bildet schwer lösliche, orangefarbige Nadeln, die beim schnellen Erhitzen verpuffen.

0.2872 g Sbst.: 0.082 g Cr₂O₃.

C₂₀H₂₂N₄O₇Cr₂. Ber. Cr₂O₃ 28.54. Gef. Cr₂O₃ 28.55.

Das Ferrocyanat, (C₁₀H₁₀N₂)₂H₄Fe(CN)₆, stellt schwer lösliche, gelbe Nadeln dar.

0.1540 g Sbst.: 0.0224 g Fe₂O₃.

C₂₀H₂₄N₄Fe. Ber. Fe 10.53. Gef. Fe 10.20.

Tetrahydro-1-äthylphtalazin, C₈H₈ $\begin{matrix} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{NH} \end{matrix}$,

wird völlig analog der Methylbase (diese Berichte 80, 3030) mittels Natriumamalgam bereitet und als Chlorhydrat, C₁₀H₁₄N₂.HCl, isolirt, das man aus seiner alkoholischen Lösung mit Aether als

farblosen Krystallbrei fällt. Das Salz schmilzt bei 168° und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Es ist äusserst leicht in Wasser löslich.

0.1678 g Sbst.: 0.3716 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

0.1714 g Sbst.: 0.142 g AgCl.

C₁₀H₁₅N₂Cl. Ber. C 60.45, H 7.56, Cl 17.88.

Gef. » 60.40, » 7.58, » 17.98.

Aus dem Chlorhydrat wird durch Kali die freie Base als Oel abgeschieden; sie scheint keine schwer löslichen Salze zu bilden.

Ihr Dibenzoylderivat, C₁₀H₁₃N₂(CO.C₆H₅)₂, in üblicher Weise bereitet, schießt aus Alkohol in spitzen Säulen vom Schmp. 159° ar.

0.1486 g Sbst.: 0.4114 g CO₂, 0.0789 g H₂O.

C₂₄H₂₃N₂O₂. Ber. C 77.84, H 5.95.

Gef. » 77.65, » 6.15.

Aethylphtalazinjodmethylat, C₁₀H₁₀N₂.CH₃J, bildet sich aus den Componenten unter so starker Erwärmung, dass man sie zweckmässig mit Benzol verdünnt. Ueber Nacht scheiden sich aus dem Gemisch lange, goldgelbe Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Benzol sich bei 117° roth färben und bei 129° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser.

0.1640 g Sbst.: 0.1280 g AgCl.

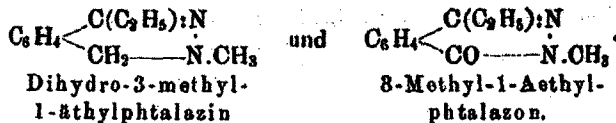
C₁₁H₁₃N₂J. Ber. J 42.33. Gef. J 42.17.

Das zugehörige Pikrat, C₁₀H₁₀N₂.CH₃.O.(NO₂)₂C₆H₃, bildet goldgelbe Nadeln, die bei 171° schmelzen.

0.1722 g Sbst.: 26.1 ccm N (13°, 759 mm).

C₁₇H₁₅N₅O₇. Ber. N 17.46. Gef. N 17.55.

Unterwirft man das Aethylphtalazin-Jodmethylat der Einwirkung von Kali in derselben Weise, wie es für das Methylphtalazinjodmethylat früher (diese Berichte 30, 3031) beschrieben worden ist, so erhält man die analogen Verbindungen, nämlich



Ersteres wurde auf dem l. e. angegebenen Wege als Chlorhydrat gewonnen, das jedoch seiner grossen Wasserbegierde wegen nicht selber analysirt, sondern in die folgenden Salze übergeführt wurde.

Das Pikrat, C₁₁H₁₄N₂.C₆H₃N₅O₇, krystallisirt aus Alkohol in alizarinrothen Nadeln vom Schmp. 108°:

0.1819 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

0.1805 g Sbst.: 28.4 ccm N (21°, 746 mm).

C₁₇H₁₇N₅O₇. Ber. C 50.62, H 4.22, N 17.87.

Gef. » 50.98, » 4.24, » 17.64.

Das Chloroplatinat, $(C_{11}H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$, bildet goldgelbe lange Nadeln:

0.1910 g Sbst.: 0.0504 g Pt.

$C_{22}H_{28}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 26.39. Gef. Pt 26.39.

Das Ferrocyanat, $(C_{11}H_{14}N_2)_2H_4Fe(CN)_6$, besteht aus schmutzig gelben Nadeln, welche sich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.2352 g Sbst.: 0.0352 g Fe_2O_3 .

$C_{22}H_{28}N_{10}Fe$. Ber. Fe 9.93. Gef. Fe 10.36.

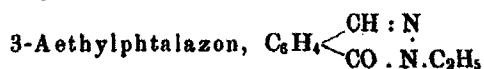
Das 3-Methyl-1-Aethylphtalazon, welches im Gegensatz zur Dihydrobase nicht mit Dampf flüchtig ist, bildet Krystalle vom Schmp. 78—79° und ist unzersetzt destillierbar.

0.1520 g Sbst.: 20.0 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O$. Ber. N 14.89. Gef. N 15.01.

Anhang.

Die Aethylirung des Phtalazons führt zu Producten, die den bei der Methylirung (diese Berichte 26, 524, 707) erhältlichen entsprechen, nämlich zu 3-Aethylphtalazon und Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat.



Man versetzte eine Lösung von 7.3 g Phtalazon in 25 ccm 2-fach-normalem, alkoholischem Kali auf dem Wasserbade allmählich mit 9 g Jodäthyl und kochte $\frac{1}{2}$ Stunde, bis sich kein Jodkalium mehr abschied. Der Alkohol wurde jetzt verjagt, wobei eine braune Flüssigkeit zurückblieb, die beim Abkühlen erstarrte. Nachdem man die ganze Masse mit wenig Wasser aufgenommen und mit Aether ausgezogen hatte, trennte man die ätherische Schicht (A) von der wässrigen Lösung (B).

Der Aether (A) hinterliess beim Verdunsten eine harte Krystallkruste, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Ligroin jedoch schwerer löslich ist. Zur Reinigung wurde das Product destillirt. Es gingen bei 295° Oeltropfen über, die in der Vorlage zu einer farblosen Krystallmasse erstarrten. Sie schmolz bei 55°; die Ausbeute betrug 2.5 g.

0.1844 g Sbst.: 0.4589 g CO_2 , 0.1020 g H_2O .

0.1608 g Sbst.: 22.8 ccm N (24.5°, 761 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 68.96, H 5.75, N 16.1.

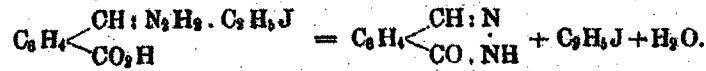
Gef. » 68.91, » 6.15, » 15.96.

Der Körper ist also 3-Aethylphtalazon.

Phtalaldehydsäurehydrazonjodäthylat.

In der wässrigen Lösung (B) befindet sich das leicht lösliche Kaliumsalz einer jodhaltigen Säure. Fügt man Salzsäure hinzu, so

entsteht ein dicker farbloser Brei, der sich in wenigen Minuten von der Oberfläche her violett färbt; abgesogen und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, lässt er sich wieder farblos in Alkohol lösen. Beim Abkühlen in Eis fallen auf Zusatz von Aether aus der alkoholischen Lösung Nadeln (2.3 g) aus, welche bei 170° schmelzen, indem sich die schon vorher gelb gefärbte Masse aufbläht, und Wasser sowie Jodäthyl entweichen; dann wird die Schmelze wieder fest und schmilzt nun erst bei 181°; das ist der Schmelzpunkt des Phtalazons. Diesen Spaltungsvorgang drückt folgende Gleichung aus:



Dass das in der vorstehenden Gleichung formulierte Jodäthylat des Phtalaldehydsäurehydrazons vorliegt, zeigen folgende Analysen.

0.1700 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

0.1549 g Sbst.: 0.1126 g AgJ.

0.1950 g Sbst.: 15.6 ccm N (23.5°, 757 mm).

C₁₀H₁₂N₂O₂J. Ber. C 37.5, H 4.06, J 39.67, N 8.67.

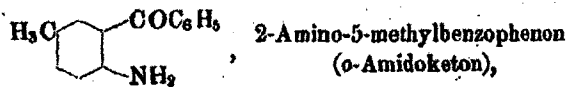
Gef. » 37.7, » 4.37, » 39.28, » 9.02.

811. Gottfried Henschke: Ueber einige Chinazolinverbindungen.

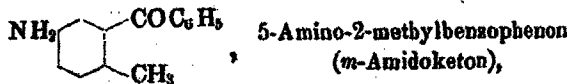
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Wenn man nach O. Doebner's Verfahren Benzoylchlorid und Chlorzink auf Phtal-*p*-toluid einwirken lässt, so kann die Benzoylgruppe in *o*- oder in *m*-Stellung zum Stickstoff in den Tolyrest eintreten, und die beiden Benzoylkörper werden nach Abspaltung des Phtalyls,



resp.



ergeben.

In der That entstehen, wie E. Fröhlich¹⁾ gezeigt hat, beide Phtalbenzo-*p*-toluide; er hat aber ihre Constitution nicht festgestellt

¹⁾ Diese Berichte 17, 2679.

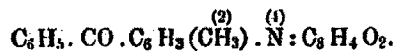
und nur angegeben, dass beide bei der Verseifung gelbe Basen, voraussichtlich die Amidoketone, liefern.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die Untersuchung wieder aufgenommen und festgestellt, dass als Hauptproduct (Schmp. 202°) der Benzoylirung des Phtal-*p*-toluids sich die Phtalylverbindung des *o*-Amidoketons bildet, da das aus ihr abgeschiedene Amidoketon sich nach den von Gabriel und Stelzner¹⁾ angegebenen Verfahren in Chinazolinderivate verwandeln lässt.

I. 5-Methyl-2-Aminobenzophenon.

Benzoylirung des Phtal-*p*-toluids. 90 g Toluid und 54 g Benzochlorid werden im Oelbade bei 170–180° mit etwas frisch geschmolzenem und gepulvertem Zinkchlorid versetzt, wobei eine lebhafte Gasentwicklung eintritt. Lässt diese nach, so wird der Zusatz von Zinkchlorid wiederholt. Nach etwa fünfzehn Stunden kann man mit dem Erhitzen aufhören. Die Schmelze wird dann ausgegossen und erstarrt bald zu einer pechschwarzen, glänzenden, spröden Masse (125 g). Zur Entfernung des Zinkchlorids wurde sie in 200 ccm heissem Eisessig und wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser wieder ausgeschieden, (110 g). Zur Entfärbung kann man die Schmelze nach Fröhlich aus heissem Eisessig umzukrystallisieren, indess muss diese Operation sehr oft wiederholt werden, wenn sie erfolgreich sein soll. Eine Entfärbung wird schneller erzielt, wenn man das Product zweimal mit wenig Nitrobenzol anrührt und auf Thon streicht, wobei es aber ca. $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes einbüsst und darnach trotzdem noch sehr unscharf (140–200°) schmilzt. Nach mannigfachen Versuchen, das Gemisch durch Aceton, Alkohol, Chloroform und Benzol zu trennen, blieb ich schliesslich bei folgendem Verfahren stehen:

Das vom Zinkchlorid befreite Robproduct (110 g) löste ich in 250 ccm siedendem Benzol. Nach dem Erkalten schieden sich 62 g vom Schmp. 150–190° aus, welche in 230 ccm Benzol gelöst wurden. Aus dieser Lösung setzten sich 48 g vom Schmp. 155–195° ab, welche ich wiederum in 230 ccm löste, wobei ich 32 g Anschuss vom Schmp. 190–200° erhielt. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 225 ccm resultierten schliesslich 28 g vom Schmp. 198–202°. Das Präparat bestand aus seidenglänzenden, wenig gefärbten, derben Nadeln und war Phtal-*o*-benzo-*p*-toluid,



0.1173 g Subst.: 0.3312 g CO₂, 0.0483 g H₂O.

C₁₂H₁₃NO₂. Ber. C 77.42, H 4.39.

Gef. » 77.01, » 4.58.

¹⁾ Diese Berichte 29. 1313.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden 10 g Substanz mit 10 cem Eisessig und 15 cem rauchender Salzsäure im Rohr 5–6 Stunden auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, ein Krystallbrei, wurde mit etwa 1 Liter Wasser vermischt, von Verunreinigungen abfiltrirt, und mit Thierkohle gekocht, wodurch die Lösung eine rein hellgelbe Farbe annahm. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich die Base zunächst in Form einer hellgelben Milch aus, verdichtete sich aber nach dem Erkalten zu lockeren Krystallflocken, die von anhaftendem Toluidin durch einen Dampfstrom befreit wurden. Nach dem Erkalten erstarrte die Base. Die Ausbeute betrug etwa 80 pCt. der theoretischen.

Das 2-Amino-5-methylbenzophenon ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig, Ligroin, krystallisirt in gelben Nadeln oder länglichen, sechsseitigen Tafeln, sintert bei 60° und schmilzt bei 64°.

0.0994 g Subst.: 0.2909 g CO₂, 0.0569 g H₂O.

0.1250 g Subst.: 0.3656 g CO₂, 0.0715 g H₂O.

0.1540 g Subst.: 0.4475 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

0.1279 g Subst.: 7.6 cem N (28°, 756.2 mm).

C₁₄H₁₃NO.

Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.64.

Gef. » 79.81, 79.77, 79.25, » 6.36, 6.36, 6.31, » 6.66.

Das Chlorhydrat, C₁₄H₁₃NO.HCl, bildet weisse Nadeln, welche bei 179–180° unter Zersetzung und Bräunung schmelzen, an der Luft sich gelbbraun färben und durch Wasser die Base abscheiden.

0.3246 g Subst.: 0.1853 g AgCl.

C₁₄H₁₄NOCl. Ber. Cl 14.31. Gef. 14.12.

Das Pikrat, C₁₄H₁₃NO.C₆H₃(NO₂)₃OH, scheidet sich aus Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 145° aus.

0.2045 g Subst.: 23.1 cem N (20°, 743.5 mm).

C₂₀H₁₆N₄O₈. Ber. N 12.73. Gef. N 12.63.

Das Benzoylderivat, CH₃.C₆H₃(COC₆H₅).NH.COC₆H₅, scheidet sich aus Alkohol in Würfeln resp. feinen Nadeln vom Schmp. 114–116° an.

0.1392 g Subst.: 0.3908 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₂₁H₁₇NO₂. Ber. C 80.00, H 5.40.

Gef. » 80.02, » 5.72.

5-Methyl-2-aminobenzophenon und Harnstoff condensiren sich, wenn man ein Gemisch gleicher Theile unter Durchrühren etwa 10 Minuten auf 180–190° erhitzt; eine herausgenommene Probe erstarrt beim Erkalten und bringt, in das Rohr wieder eingeführt, auch die Hauptmenge zum Erstarren. Die harte, fast weisse Schmelze wurde fein zerrieben, mit Wasser ausgekocht und ergab, aus Alkohol umkrystallisirt,

6-Methyl-4-phenyl-2-ketodihydrochinazolin,



in farblosen Prismen vom Schmp. 283—285°.

0.0777 g Sbst.: 0.2163 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

0.2154 g Sbst.: 0.6026 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

0.1930 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 772 mm).

C₁₅H₁₂N₂O. Ber. C 76.27, H 5.09, N 11.86.

Gef. » 75.92, 76.30, » 5.64, 5.19, » 12.04.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und wird von verdünnten Alkalien und Säuren (von letzteren mit gelber Farbe) aufgenommen.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₂N₂O, HCl, scheidet sich aus heisser 15-procentiger Salzsäure in schön gelben Nadeln aus und wird durch Wasser, sowie beim Erhitzen und allmählich auch im Vacuum über Natronkalk dissociirt.

Das Nitrat, C₁₅H₁₂N₂O, HNO₃, tritt in gelben, glänzenden Nadeln auf, die etwa bei 200° aufschäumen unter Zurücklassung eines gegen 250° schmelzenden Körpers.

0.1856 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 763.2 mm).

C₁₅H₁₂N₂O₄. Ber. N 14.05. Gef. N 14.53.

Das Bichromat, (C₁₅H₁₂N₂O)₂H₂Cr₂O₇, krystallisirt in orange-farbenen langen Nadeln resp. Blättchen.

0.1033 g Sbst.: 0.0216 g Cr₂O₃.

C₃₀H₂₄N₄Cr₂O₉. Ber. Cr 15.07. Gef. Cr 14.35.

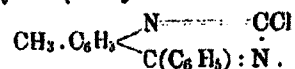
Die Benzoylverbindung, C₁₅H₁₁N₂O(COC₆H₅), krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln oder rautenförmigen Tafeln vom Schmp. 121—122°.

0.0781 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.0363 g H₂O.

C₂₂H₁₆N₂O₂. Ber. C 77.65, H 4.71.

Gef. » 78.15, » 5.16.

6-Methyl-4-phenyl-2-chlor-chinazolin,



3 g des Chinazolons wurden mit 4 g PCl₅ und 20 ccm PCl₅O $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht, die entstandene Lösung auf Eis gegossen, der sich dabei ausscheidende, gelbliche Niederschlag abfiltrirt und gewaschen. Aus Alkohol krystallisirte er in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 140—141°. Die Ausbeute betrug 3 g, nach dem Umkrystallisiren 2 g.

0.1047 g Sbst.: 0.2705 g CO₂, 0.0423 g H₂O.
 0.1280 g Sbst.: 0.3301 g CO₂, 0.0513 g H₂O.
 0.1861 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 744 mm).
 0.0910 g Sbst.: 0.0514 g AgCl.
 C₁₅H₁₁N₂Cl. Ber. C 70.75, H 4.32, N 11.01, Cl 13.91.
 Gef. » 70.46, 70.33, » 4.49, 4.45, » 11.31, » 13.97.

Der Körper löst sich in Säuren und fällt durch Wasser wieder aus.

6-Methyl-4-phenyl-3,4-dihydrochinazolin,



Um das Chlor zu eliminieren, kochte ich je 5 g Chlorkörper und rothen Phosphor mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° zwei Stunden lang. Nach dem Erkalten wurde der Brei mässig verdünnt und abfiltrirt. Auf dem Filter blieb Phosphor, durchsetzt mit feinen Krystallen. Diese wurden in viel kochendem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, mit Alkali übersättigt und vom Alkohol auf dem Wasserbade befreit. Es blieb neben Jodkalium ein dunkel gefärbtes, krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Aus Alkohol umkrystallisirt, ergab es schön ausgebildete, derbe Krystalle (3.5 g) vom Schmp. 183—188°.

0.1341 g Sbst.: 0.39.9 g CO₂, 0.0766 g H₂O.
 0.1373 g Sbst.: 0.4062 g CO₂, 0.0797 g H₂O.
 0.1154 g Sbst.: 13 ccm N (18°, 756.8 mm).
 C₁₅H₁₄N₂. Ber. C 81.08, H 6.36, N 12.61.
 C₁₅H₁₂N₂. » » 81.32, » 5.45, » 12.73.
 Gef. » 81.33, 80.69, » 6.35, 6.45, » 12.95.

Die Base ist ebenso wie ihre Salze schwer löslich in Wasser und schmeckt bitter.

Ihr Chlorhydrat, C₁₅H₁₄N₂.HCl, schmilzt bei 240°.
 0.1528 g Sbst.: 0.0824 g AgCl.

C₁₅H₁₅N₂Cl Ber. Cl 13.70. Gef. Cl 13.34.

Das Nitrat, C₁₅H₁₄N₂.HNO₃, ist noch schwerer löslich, als das Chlorhydrat. Es schmilzt bei 186° unter plötzlichem Aufschäumen.
 0.0971 g Sbst.: 12.6 ccm N (25°, 762.5 mm).

C₁₅H₁₅N₂O₃. Ber. N 14.74. Gef. N 14.53.

Das Pikrat, C₁₅H₁₄N₂.C₆H₅(NO₂)₂OH, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 173—175° nach vorhergehender Sinterung.

0.1045 g Sbst.: 0.2175 g CO₂, 0.0398 g H₂O.
 0.1255 g Sbst.: 16.6 ccm N (18.5°, 773.1 mm).

C₂₁H₁₇N₅O₇. Ber. C 55.88, H 3.77, N 15.52.
 Gef. » 56.76, » 4.28, » 15.53.

Das Bichromat, (C₁₅H₁₄N₂)₂H₂Cr₂O₇, fällt als gelbes Pulver aus, welches sich an der Luft oberflächlich bräunt.

0.0700 g Sbst.: 0.0161 g Cr₂O₃.
 C₃₀H₃₀N₄Cr₂O₇. Ber. Cr 15.83. Gef. Cr 15.79.

Das Ferrocyanat, $(C_{11}H_{14}N_2)_4 \cdot H_2Fe(CN)_6$, bildet farblose, schön ausgebildete Krystalle.

0.0949 g Sbst.: 0.0064 g Fe_2O_3 .

$C_{44}H_{56}N_8Fe$. Ber. Fe 5.07. Gef. 4.72.

Die Benzoylverbindung, $C_{15}H_{18}N_2 \cdot COC_6H_5$, krystallisiert aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln, die bei $185-186^\circ$ schmelzen.

0.1346 g Sbst.: 0.3987 g CO_2 , 0.0730 g H_2O .

$C_{22}H_{28}N_2O$. Ber. C 80.98, H 5.52.

Gef. » 80.78, » 6.08.

Reduction des 5-Methyl-2-aminobenzophenons.

6 g des Aminoketons wurden in 120 ccm warmem, etwa 75-procentigem Alkohol allmählich mit $2\frac{1}{2}$ -procentigem Natriumamalgam (70 g) versetzt und durchgeschüttelt, wobei die gelbe Farbe der Lösung fast verschwand. Nach dem Verjagen des Alkohols verblieb eine ölige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche aus warmem, verdünntem Alkohol sich in weissen, undeutlichen Krystallen vom Schmp. $82-84^\circ$ abschied. Die Substanz ist 5-Methyl-2-aminobenzhydrol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2$.

0.0989 g Sbst.: 0.2863 g CO_2 , 0.0672 g H_2O .

0.1220 g Sbst.: 7.4 ccm N (21° , 765 mm).

$C_{14}H_{15}NO$. Ber. C 78.87, H 7.04, N 6.57.

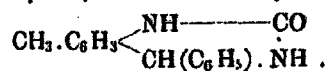
Gef. » 78.95, » 7.55, » 6.95.

Das Hydrol löst sich in Salzsäure leicht auf, doch konnte ein Salz in fester Form nicht abgeschieden werden. Beim Kochen mit Salzsäure zersetzt es sich, wobei der Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

5-Methyl-2-aminobenzhydrol und Harnstoff

condensiren sich ebenso wie das Aminoketon mit Harnstoff (s. oben), nur nahm der Process etwas längere Zeit in Anspruch ($\frac{1}{2}$ —1 Stunde). Die erhärtete Schmelze wurde gewaschen und gab, aus Alkohol umkrystallisiert, rechteckige, bei $206-207^\circ$ schmelzende Blättchen von

6-Methyl-4-phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin,



0.0798 g Sbst.: 0.2200 g CO_2 , 0.0458 g H_2O .

0.116 g Sbst.: 11.8 ccm (18° , 759.6 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.88, N 11.76.

Gef. » 75.19, » 6.37, » 11.74.

Eine Lösung der Base in wenig heissem Eisessig giebt beim Erkalten einen Krystallbrei des Acetats, $C_{15}H_{14}N_2O \cdot C_2H_3O_2$, das

gegen 120° zu schmelzen beginnt und erst bei etwa 190° vollständig flüssig ist.

0.1399 g Sbst.: 0.3482 g CO₂, 0.0796 g H₂O.

C₁₇H₁₉N₃O₃. Ber. C 68.46, H 6.04.

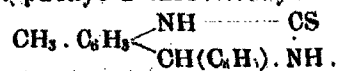
Gef. » 67.88, » 6.82.

Die Base lässt sich in besserer Ausbeute aus der entsprechenden Thioverbindung (s. unten) gewinnen.

5-Methyl-2-aminobenzhydrol und Rhodanwasserstoff.

Mit 15 ccm normaler Rhodanwasserstoffsäure übergossen, zerfloss das Hydrol (3 g) zu einem Oel. Brachte man das Ganze auf das Wasserbad, so erstarrte die Oelschicht zu einem weissen Kryatallbrei, während zugleich der Geruch nach Benzaldehyd auftrat. Die Substanz wurde abgesogen und schoss aus heissem Eisessig in derben, flächenreichen Krystallen an. Diese sind nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich, bräunen sich bei 240°, sintern gegen 250° und schmelzen bei 265–270° unter Gasentwicklung zu einer rothen Flüssigkeit. Der Körper hat die Formel C₁₅H₁₄N₂S, ist also

6-Methyl-4-phenyl-2-thiotetrahydrochinazolin,



0.1362 g Sbst.: 0.1243 g BaSO₄.

0.2308 g Sbst.: 0.5994 g CO₂, 0.1169 g H₂O.

0.1395 g Sbst.: 14.1 ccm N bei (19°, 746 mm).

C₁₅H₁₄N₂S. Ber. S 12.60, C 70.87, H 5.51, N 11.02.

Gef. » 12.55, » 70.83, » 5.63, » 11.40.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Entschwefelung wurden 2 g Thiokörper in 60 ccm heissem Eisessig mit 15 ccm Wasser versetzt und rasch abgekühlt; zu dem Krystallbrei tröpfelte man unter Kühlung etwa 5 g Brom, bis es nicht mehr entfärbt wurde und die Krystalle verschwunden waren. Aus der Lösung krystallisierten ganz allmählich grössere, schön ausgebildete Rhomboëder; den Analysen und Umsetzungen zu Folge sind sie

bromwasserstoffsäures 6-Methyl-4-phenyl-2-bromdihydrochinazolin,



0.0963 g Sbst.: 0.0961 g Ag Br.

0.1769 g Sbst.: 0.2999 g CO₂, 0.0619 g H₂O.

0.1724 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

0.1361 g Sbst.: 8.7 ccm N (18°, 756.5 mm).

C₁₅H₁₄Br₂N₂. Ber. Br 41.83, C 47.12, H 3.66, N 7.33.

Gef. » 42.46, » 46.50, 46.51, » 3.91, 4.03, » 7.33.

Die Krystalle bräunen sich allmählich beim Erhitzen, sintern bei 240° und schmelzen gegen 255°. Sie lösen sich leicht in Alkohol, schwerer in Eisessig. Aus der essigsauren oder wässrigen Lösung wird durch Natriumcarbonat ein weisser Niederschlag gefällt, der aus Alkohol in feinen Prismen vom Schmp. 155° krystallisiert und halogenhaltig ist. Er ist offenbar das freie 6-Methyl-4-phenyl-2-brom-3,4-dihydrochinazolin, da seine heisse, alkoholische Lösung mit Bromwasserstoff ein Bromhydrat ergibt, welches bei 240° sintert und gegen 255° schmilzt.

Dem Bromhydrat lässt sich leicht auch das gesammte Brom entziehen. Zu dem Zwecke wurde die alkoholische Lösung mit Natriumcarbonat $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, der Alkohol verdunstet, der sich abscheidende, ölige Körper nach dem Erstarren ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es ergaben sich rechteckige, bei 207° schmelzende Blättchen von der Formel $C_{15}H_{14}N_2O$, die also identisch sind mit dem aus dem Hydrol mit Harnstoff erhaltenen 6-Methyl-4-phenyl-2-ketotetrahydrochinazolin.

0.1268 g Sbst.: 0.3498 g CO_2 , 0.0684 g H_2O .

$C_{15}H_{14}N_2O$. Ber. C 75.63, H 5.98.
Gef. » 75.18, » 5.99.

Der Körper ist reichlich in den Mutterlaugen enthalten, aus denen sich bei der Behandlung des Thiokörpers mit Brom das Bromhydrat abgeschieden hat, und lässt sich aus ihnen mit fester Soda abscheiden.

Dunstet man eine alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure auf dem Wasserbade langsam ein, so schießt beim Abkühlen das Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2O, HCl$, in grossen Nadeln an, welche durch Erwärmen, Berührung mit Wasser und langsam auch im Vacuum Säure verlieren.

Das Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2O, C_6H_5(NO_2)_2OH$, krystallisiert aus Alkohol in gelben, bei 157–158° schmelzenden Nadeln.

0.1192 g Sbst.: 15.9 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{21}H_{17}N_5O_3$. Ber. N 14.99. Gef. N 14.80.

Die Reduction des bromwasserstoffsäuren 6-Methyl-4-phenyl-2-bromdihydrochinazolins (2 g) mit 1.5 g rothem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° im Rohr auf 180–190° führte zu dem bereits oben beschriebenen 6-Methyl-4-phenyldihydrochinazolin vom Schmp. 186–188°.

0.1128 g Sbst.: 0.3354 g CO_2 , 0.0657 g H_2O .

$C_{15}H_{14}N_2$. Ber. C 81.08, H 6.36.
Gef. » 81.09, » 6.47.

II. 5-Amino-2-methylbenzophenon (?),



Die aus Phtal-*p*-toluid mit Benzoylchlorid erhaltene Schmelze ist nach dem eingangs beschriebenen Verfahren mehrmals aus Benzol umkrystallisirt worden. Die erste Mutterlauge enthält nun eine reichliche Menge einer Phtalylverbindung voraussichtlich des oben genannten Körpers, die sich indess in reinem Zustande nicht gewinnen liess. Ich destillirte das Benzol ab und erhitzte den schwarzen, trocknen Rückstand mit Eisessig und Salzsäure 5 Stunden im Rohr auf 150—160°. Nach dem Erkalten wurde der dunkle Inhalt aus dem Rohr herausgespült, stark verdünnt und die Lösung von den ausgefüllten Verunreinigungen abfiltrirt, mit Thierkohle noch weiter gereinigt und mit Alkali übersättigt. Es schied sich ein gelbes Oel ab, welches vom anhaftenden *p*-Toluidin mit Dampf befreit und mit Aether ausgezogen wurde. Er hinterliess beim Verdunsten eine braungelbe, zähe Masse, welche ein Gemenge der beiden Amidoketone darstellte. Die Gegenwart des *o*-Amidoketons liess sich durch die Bildung von 6-Methyl-4-phenyl-2-ketodihydrochinazolin bei Schmelzen mit Harnstoff feststellen.

Als das Gemenge der Amidoketone mit concentrirter Schwefelsäure verrührt wurde, erstarrte das Ganze zu einem Krystallbrei. War ein Ueberschuss von Säure vermieden, so schied sich beim Zusatz von Wasser ein Oel ab, welches dem Gemisch mit Aether entzogen werden konnte und nach dem Verdampfen des Aethers allmählich zu unreinen Krystallen des *o*-Amidoketons erstarrte. Die Hauptmenge des ursprünglichen Krystallbreies wurde zur Reinigung auf Thon gestrichen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle und wenig Schwefelsäure umkrystallisirt. Die so erhaltenen weissen Nadeln gaben, über Schwefelsäure getrocknet, die folgenden, auf die Formel



stimmenden Werthe.

0.1014 g Sbst.: 0.2345 g CO₂, 0.0541 g H₂O.

0.1101 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.0577 g H₂O.

(C₁₄H₁₃NO)₂H₂SO₄ + ½H₂O. Ber. C 62.45, H 5.57.
Gef. » 63.07, 62.79, » 5.98, 5.82.

Bei längerem Aufbewahren in Vacuum verlor das Salz allmählich sein Krystallwasser. Es zeigten 0.5376 g des einige Tage im Vacuum getrockneten Salzes nach mehreren Wochen ein Gewicht von 0.5161 g, welches durch Trocknen bei 100° nicht mehr abnahm. Hiernach ist der Krystallwassergehalt 4.00 pCt.; berechnet 3.35 pCt.

0.1522 g Sbst.: 0.3588 g CO₂, 0.0761 g H₂O.

0.1647 g Sbst.: 7.92 ccm N (19°, 756 mm).

0.1657 g Sbst.: 0.0724 g BaSO₄.

C₂₆H₂₈N₂SO₆. Ber. C 64.62, H 5.38, N 5.38, SO₂ 15.99.

Gef. » 64.29, » 5.56, » 5.09, » 15.08.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 147—149°. Es löst sich in kaltem Wasser fast unverändert auf, doch scheidet sich die Base beim Kochen der Lösung zum Theil ab; durch Alkali wird sie gleichfalls als gelbliches, nicht krystallisirendes Oel gefällt. In den üblichen organischen Lösungsmitteln, sowie in Säuren, ist es leicht löslich.

Das Chlorhydrat, C₁₃H₁₂NO.HCl, schmilzt inconstant zwischen 120—150°.

0.0848 g Sbst.: 0.0478 g AgCl.

C₁₃H₁₄NOCl. Ber. Cl 14.31. Gef. Cl 13.94.

Eine Benzoylverbindung, C₁₄H₁₂NO.CO.C₆H₅, wurde als bald erstarrendes Oel erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln vom Schmp. 136—138° bildete, während die Benzoylverbindung des isomeren *o*-Amidoketons (s. o.) bei 114—116° schmilzt. Die Kohlenstoffbestimmung ergab über 1 pCt. weniger, als die Theorie verlangt, wofür eine Erklärung nicht gefunden werden konnte.

0.2241 g Sbst.: 0.6487 g CO₂, 0.1118 g H₂O.

0.1266 g Sbst.: 0.3646 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

0.1701 g Sbst.: 0.4894 g CO₂, 0.0888 g H₂O.

C₂₁H₁₇NO₂. Ber. C 80.00, H 5.40.

Gef. » 78.94, 78.54, 78.47, » 5.54, 5.58, 5.48.

In der Hoffnung, die Base im reineren Zustand zu erhalten, wurde das Benzoylderivat mit Salzsäure im Rohr gespalten; allein auch das so gewonnene Amidoketon krystallisirte nicht.

Angeichts der unzulänglichen analytischen Ergebnisse mit dem Benzoylproduct muss es dahingestellt bleiben, ob die aus ihr regenerirte Base ein chemisches Individuum darstellt.

312. Curtis C. Howard und W. Marckwald:
Ueber Trimethylenimin.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom 15. Mai von
Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns das *p*-Toluolsulfotrimethylenimid beschrieben, welches Hr. W. Esch durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf *p*-Toluolsulfamid bei Gegenwart von Alkali gewonnen hatte. Wir hatten schon damals angedeutet, dass es durch die üblichen Spaltungsmethoden nicht gelingt, aus diesem Imid das Trimethylenimin $\text{H}_2\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$ zu gewinnen.

Wird das Trimethylen-*p*-Toluolsulfimid mit 25-procentiger Salzsäure 2 Stunden auf 150° erhitzt, so wird es glatt in *p*-Toluol, Schwefelsäure und γ -Chlorpropylamin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, gespalten, indem sich der Trimethyleniminring unter Aufnahme von Chlorwasserstoff öffnet. Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Abdampfen einen fast farblosen Syrup, in welchem das γ -Chlorpropylamin durch das von Lohmann²⁾ beschriebene Chloroplatinat und Pikrat nachgewiesen werden konnte. Wir fanden den Schmelzpunkt des ersteren Salzes bei 219° (unter Zersetzung). Lohmann giebt den Zersetzungspunkt 220° an.

0.1532 g Sbst.: 0.0503 g Pt.

$(\text{C}_8\text{H}_8\text{ClN})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 32.7. Gef. Pt 32.8.

Das Pikrat schmolz bei 138°, Lohmann fand 139°.

Um das *p*-Toluolsulfotrimethylenimid mit Schwefelsäure zu spalten, wurde es mit der vierfachen Menge 25-procentiger Säure vier Stunden auf 170--180° erhitzt. Die entstandene Lösung wurde vom überstehenden Toluol getrennt und zur Entfernung der Schwefelsäure mit Baryumhydroxyd versetzt. Aus dem Filtrat wurde durch Einleiten von Kohlensäure der überachüssige Baryt gefällt und die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft. Als fester Rückstand hinterblieb das Carbonat des γ -Oxypropylamins, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Das Platin- und Gold-Doppelsalz dieser Base sind bereits von Gabriel und Weiner³⁾ beschrieben worden. Wir haben den Angaben dieser Autoren nur hinzuzufügen, dass der Schmelzpunkt des ersteren Salzes bei 199° liegt.

0.1465 g Sbst.: 0.0512 g Pt.

$(\text{C}_8\text{H}_9\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 34.8. Gef. Pt 34.9.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3264.

²⁾ Diese Berichte 24, 2637.

³⁾ Diese Berichte 21, 2672.

Ferner stellten wir das in Wasser und Alkohol schwer lösliche Pikrat dar. Es schmilzt bei 222° unter Zersetzung.

0.1144 g Subst.: 18.41 com N (17.1° , 740.7 mm).

$C_9H_9ON \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 18.4. Gef. N 18.6.

Da diese Versuche gezeigt hatten, dass das Trimethylenimin gegen Säuren nicht hinreichend beständig ist, um es durch diese aus dem Sulfimid abzuspalten, wurde versucht, diese Spaltung durch Alkalien zu erreichen, indessen ohne Erfolg. Dagegen führte die Behandlung des *p*-Toluolsulfotrimethylenimids mit Natrium in siedender alkoholischer, oder besser amyalkoholischer Lösung zu dem gewünschten Ziele. Der nascirende Wasserstoff spaltet unter diesen Bedingungen die Verbindung, wobei das Trimethylenimin fast glatt neben Toluol, schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w. entsteht. Dass in der That der Wasserstoff und nicht etwa das Natrium-Alkoholat bezw. -Amylat das wirksame Agens ist, wird dadurch erwiesen, dass das *p*-Toluolsulfotrimethylenimid beim Kochen mit einer concentrirten amyalkoholischen Lösung von Natriumamylat kaum angegriffen wird.

Bei der

Darstellung des Trimethylenimins

in grösseren Mengen muss wegen der Säureempfindlichkeit der Base jede Abscheidung in Form von Salzen möglichst vermieden werden. Wir gelangten daher schliesslich zu folgender Vorschrift, welche die nahezu quantitative Gewinnung der Base gestattet. Das *p*-Toluolsulfotrimethylenimid wird in der 25-fachen Menge von Pyridinbasen befreiten Amyalkohols gelöst und an einem gut wirkenden Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Alsdann wird portionsweise das etwa doppelte Gewicht Natrium eingetragen. Wenn sich dieses gelöst hat, lässt man die Lösung abkühlen und versetzt sie mit so viel Wasser, dass sich das Natriumamylat eben zersetzt. Man erhält dann zwei Flüssigkeitsschichten, eine untere, alkalisch-wässrige und eine obere, welche den grössten Theil des Trimethylenimins in Amyalkohol gelöst enthält. Beide Flüssigkeiten werden getrennt und zunächst die wässrige Lösung aus einer Retorte so lange destillirt, als noch Amyalkohol mit dem Wasser übergeht. Das Destillat wird mit der amyalkoholischen Lösung vereinigt und diese mit soviel verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, bis die Säure nicht mehr neutralisirt wird. Die saure Lösung enthält nunmehr die Base. Sie wird durch zweimaliges Ausschütteln mit Aether vom aufgelösten Amyalkohol befreit. Der dabei in Lösung gegangene Aether wird durch einen Luftstrom verjagt und Alsdann die schwefelsaure Lösung unter Abkühlung zu der in der Retorte verbliebenen, stark alkalischen Lauge gegeben. Dabei scheidet sich die Base grösstentheils als Oel über der Lauge ab,

während sich am Boden der Retorte Natriumsulfat absetzt. Man destillirt nun die wässrige Base ab. Das Destillat wird im Scheidetrichter mit Aetzkali gesättigt, wobei sich die Base noch wasserhaltig abscheidet. Sie wird zunächst mit Aetzkali möglichst vollständig entwässert, dann über Baryumoxyd und schliesslich über Natrium destillirt. Man erhält das Trimethylenimin so völlig rein. Es siedet ganz constant bei 63° (bei 748 mm), raucht an der Luft und riecht stark ammoniakalisch. Das specifische Gewicht wurde zu 0.8436 bei 20.4° bestimmt. Der Nachweis der Reinheit der Base wurde bequemer und zuverlässiger als durch Analysen durch Titration gegen $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator erbracht.

0.1795 g Subst. verbrauchten 30.82 ccm $\frac{1}{10}$ n-H₂SO₄.

Berechnet für C₃H₇N 30.96 „ „

Das Trimethylenimin ist in geringer Menge und unreinem Zustande schon früher von Gabriel und Weiner ¹⁾ durch Einwirkung von Alkali auf γ -Brompropylamin neben einer zweiten, polymeren Base erhalten worden. Die genannten Autoren nahmen für die von ihnen gewonnene Base, deren Siedepunkt bei $65-80^{\circ}$ gefunden wurde, mit Vorbehalt die Formel des Trimethylenimins in Anspruch. Die Identität ihrer Base mit der unseren ergibt sich mit Sicherheit durch den Vergleich der aus beiden Basen gewonnenen Salze.

Zwei Jahre später haben Ladenburg und Sieber ²⁾, ohne von der Untersuchung Gabriel und Weiner's Notiz zu nehmen, eine Verbindung als Trimethylenimin angesprochen, welche sie neben anderen Basen in unreinem Zustande aus den Destillationsproducten des salzsauren Trimethylenamins abscheiden konnten. Der Siedepunkt der Base lag bei $66-70^{\circ}$. Die Verfasser haben das Jodwismuth- und das Platinchlorid-Doppelsalz analysirt, geben aber nur den Schmelzpunkt des letzteren Salzes an. Derselbe lag 7° niedriger, als derjenige unseres Chloroplatinates. Immerhin ist es wahrscheinlich, dass auch Ladenburg und Sieber das Trimethylenimin in Händen hatten. Jedenfalls ist erst durch die von uns beschriebene Methode das Trimethylenimin leicht zugänglich gemacht.

Bezüglich des Pikrats, Platin- und Gold-Doppelsalzes der Base können wir auf die Angaben von Gabriel und Weiner verweisen, denen wir nur hinzuzufügen haben, dass das Chloroaurat bei 192° schmilzt. Die Analysen ergaben:

C₃H₇N.C₆H₅N₃O₇. Ber. N 19.6. Gef. N 19.6.

C₃H₇N.H₂PtCl₆. Ber. Pt 37.2. Gef. Pt 37.2.

C₃H₇N.HAuCl₄. Ber. Au 49.7. Gef. Au 49.6.

¹⁾ u. a. O.

²⁾ Diese Berichte 23, 2727.

Gegen Säuren ist das Trimethylenimin sehr wenig beständig. Das ergibt sich schon aus den oben erwähnten Spaltungen des Trimethyleniminringes. Aber selbst wenn man die Base mit verdünnter Salzsäure nur erwärmt, tritt bereits die Bildung von γ -Chlorpropylamin ein. Ja beim Abdampfen der neutralen Lösung des salzsauren Trimethylenimins auf dem Wasserbade nimmt die Lösung alkalische Reaction an, indem sich γ -Chlorpropylamin und dessen Zersetzungsproducte bilden. Als wir in Unkenntniss dieser Eigenschaft des Trimethylenimins eine grössere Menge der Base mit Salzsäure abdampften und aus dem zurückbleibenden Salze die Base abschieden, erhielten wir an Stelle des erwarteten Trimethylenimins dasselbe Basengemisch, welches Gabriel und Weiner durch die Einwirkung von Alkali auf γ -Brompropylamin gewonnen hatten. Es bestand also aus Trimethylenimin und einer bei ca. 160° siedenden Base $C_6H_{14}N_2$, deren Constitution noch aufzuklären bleibt, welche aber mit dem in einer folgenden Abhandlung (S. 2038) zu beschreibenden Bistrimethylenimin sicher nicht identisch ist. Endlich erhielten wir noch höher siedende Basen, welche sich aber durch die Inconstanz der Siedetemperatur als complicirte Gemenge erwiesen.

Zur näheren Charakterisirung des Trimethylenimins haben wir noch eine Reihe von Derivaten dargestellt.

os-Trimethylenharnstoff, $NH_2 \cdot CO \cdot N : (CH_2)_3$,

wurde durch Vermischen der in Wasser gelösten Base mit der äquimolekularen Menge Salzsäure und Kaliumcyanat und Eindampfen gewonnen. Die Verbindung krystallisirt in Tafeln aus, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösen und bei 207° schmelzen.

0.1632 g Sbst.: 0.2886 g CO_2 , 0.1194 g H_2O .

$C_4H_8N_2O$. Bor. C 48.0, H 8.0.
Gef. » 48.2, » 8.1.

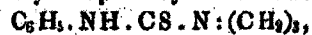
Trimethylthiocarbaminsaures Trimethylenimin,
 $(CH_2)_3 : N \cdot CS \cdot SH \cdot NH : (CH_2)_3$.

Diese Verbindung bildet sich unter starker Erhitzung, wenn die ätherische Lösung des Trimethylenimins mit Schwefelkohlenstoff versetzt wird. Dabei scheidet sie sich in weissen Krystallen aus, die in Alkohol leicht, in Benzol wenig, in Aether nicht löslich sind und bei 89° schmelzen.

0.1540 g Sbst.: 19.28 ccm N (19.2° , 760.5 mm).

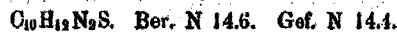
$C_7H_{14}N_2S_2$. Bor. N 14.7. Gef. N. 14.5.

Trimethylenphenylthioharnstoff,

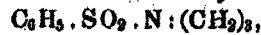


wird durch Zusammenbringen von Phenylsenföl und Trimethylenimin in üblicher Weise gewonnen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Ligroin und lässt sich aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch gut umkrystallisiren. Schmp. 110°.

0.1681 g Sbst.: 20.8 ccm N (14.6°, 752.5 mm).

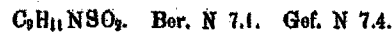


Benzolsulfotrimethylenimid,



wurde durch Behandeln der wässrigen Lösung unserer Base mit überschüssigem Alkali und Benzolsulfochlorid dargestellt. Es ist in Wasser und Ligroin in der Kälte wenig, in der Hitze ziemlich, in Alkohol und Benzol leicht löslich und schmilzt bei 68°.

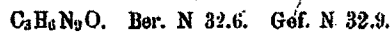
0.1711 g Sbst.: 11.0 ccm N (19.6°, 754.8 mm).



Nitrosotrimethylenimin, $(CH_2)_3:N.NO$.

Um bei der Darstellung dieser Verbindung die Anwendung von Mineralsäuren zu vermeiden, wurde das Trimethylenimin im gleichen Gewicht Wasser gelöst, mit der äquimolekularen Menge 50-procentiger Essigsäure versetzt und die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Diese Lösung wurde zunächst 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann aus einem Oelbade mit abwärts gerichtetem Kühler abdestillirt, so lange noch ein Destillat überging. Das Destillat bestand aus einem homogenen Gemisch von Wasser und der Nitrosoverbindung. Diese wurde aus der wässrigen Lösung durch Pottasche abgeschieden und mit demselben Salze völlig entwässert. Sie siedet dann bei 196—197°. Das Destillat ist eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist.

0.1706 g Sbst.: 43.82 ccm N (17°, 754.5 mm).



313. Curtis C. Howard und W. Marckwald: Zur Constitution des Vinylamins.

[Aus dem II. chem. Univers.-Labor. zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 15. Mai von Hrn. W. Marckwald.)

Aus dem Bromäthylamin, $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, hat Gabriel durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine interessante Base dargestellt, welche er in Gemeinschaft mit Stelzner¹⁾ eingehend beschrieben hat. Nach Zusammensetzung und Bildungsweise konnten für die Base zwei Formeln in Betracht kommen:



Vinylamin



Dimethylenimin.

Da diese Base sich durch ihre ausserordentliche Additionsfähigkeit als eine ungesättigte Verbindung zu charakterisiren schien, so nahm ihr Entdecker keinen Anstand, die erstere Formel für die Verbindung in Anspruch zu nehmen.

Nachdem wir das Trimethylenimin kennen gelernt hatten, über welches wir in der vorstehenden Abhandlung berichtet haben, konnte uns eine weitgehende Analogie zwischen dieser Base und dem Vinylamin nicht entgehen. Zunächst kommen die völlig analogen Bildungsweisen dieser Basen aus γ -Brompropylamin bezw. Bromäthylamin in Betracht. Ferner aber ist nicht zu verkennen, dass auch das Trimethylenimin, obwohl nicht so ausgeprägt, wie das Vinylamin, den Charakter einer ungesättigten Verbindung zeigt. Der leichte Uebergang des Vinylamins in Chloräthylamin durch Salzsäure, in Taurin durch schweflige Säure, in Oxyäthylamin durch Salpetersäure u. a. m. ist daher auch mit der Dimethyleniminformel wohl vereinbar, wenn man annimmt, dass in diesem Dreiring eine sehr hohe Spannung herrscht, welche die leichte Aufspaltbarkeit des Ringes verursacht.

Um nun die Formel der Base $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ sicher zu stellen, handelte es sich darum, zu prüfen, ob die Verbindung als primäre oder sekundäre Base zuverlässig zu charakterisiren wäre. Die Gewinnung einer Nitroverbindung aus der Base ist uns nicht gelungen, war auch bei der Unbeständigkeit der Base gegen jegliche Säure nicht zu erwarten. Dagegen lässt sich die Base mit Hilfe der schönen, von Hinsberg²⁾ aufgefundenen Methode durch Ueberführung in das Benzolsulfonsäurederivat sicher als sekundäres Amin diagnosticiren.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2929.

²⁾ Diese Berichte 28, 2963.

Benzolsulfodimethylenimid, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N : (CH_2)_2$.

Wenn man Dimethylenimin mit etwas mehr, als der berechneten Menge Benzolsulfchlorid und überschüssigem Alkali bis zum Verschwinden des Sulfchloridgeruches schüttelt, so bildet sich ein farbloses, schweres Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen völlig reines Benzolsulfodimethylenimid darstellt. Die Verbindung ist, wie schon die Darstellungweise zeigt, unlöslich in Alkalien und dadurch als Derivat einer Iminbase gekennzeichnet. Sie bildet sich durchaus quantitativ und die von der Darstellung herrührende alkalische Lauge giebt beim Ansäuern nicht die Spur einer Fällung.

0.1796 g Sbst.: 0.8488 g CO_2 , 0.0829 g H_2O .

0.2229 g Sbst.: 15.21 ccm N (14.2°, 761.5 mm).

$C_6H_5NSO_2$. Ber. C 52.5, H 4.9, N 7.7.

Gef. » 52.9, » 5.1, » 7.6.

p-Toluolsulfodimethylenimid.

Diese in gleicher Weise wie die vorige dargestellte Verbindung wurde fest erhalten. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser kaum, in Ligroin in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallirt, schmilzt sie bei 52°.

0.1681 g Sbst.: 10.48 ccm N (17°, 744.1 mm).

$C_7H_{11}NSO_2$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.2.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist das Vinylamin als Dimethylenimin anzusprechen. Es ist nunmehr die Reihe der Polymethylenimine vom dreigliedrigen bis zum sechsgliedrigen Ringe rein dargestellt. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Siedepunkte und die specifischen Gewichte der hierhergehörigen Basen zusammengestellt.

	Std.	Diff.	Spec. Gew.
Dimethylenimin ¹⁾	55--56° (756 mm)		0.8921 (24°)
Trimethylenimin ²⁾	63° (748 mm)	7.5°	0.8436 (20°/4°)
Pyrrolidin ³⁾	87.5--88.5°	25°	0.8520 (22.5°)
Piperidin ⁴⁾	105--107°	18°	0.8814 (0°/4°)

Die specifischen Gewichte sind wegen der Verschiedenheit der Beobachtungstemperaturen⁵⁾ nicht recht vergleichbar, wohl aber die Siedepunkte. Da ist es nun sehr auffallend, dass in der homologen

¹⁾ Gabriel und Stelzner, a. a. O.

²⁾ Howard und Marckwald (vorausgehende Abhandlung).

³⁾ Gabriel, diese Berichte 24, 3284. Vergl. Petersen, ibid. 21, 291.

⁴⁾ Ladenburg und Roth, diese Berichte 17, 513.

⁵⁾ Es wäre sehr wünschenswerth, dass eine Vereinbarung über diesen Gegenstand unter den Fachgenossen herbeigeführt würde.

Reihe die Differenz der Siedetemperaturen zwischen den beiden ersten Gliedern ganz ausserordentlich gering ist. Anscheinend steht diese Abnormalität mit der im Dimethylenring herrschenden Spannung in einem gewissen Zusammenhang. Sie wiederholt sich nämlich bei der homologen Reihe der Polymethylen-carbonsäuren in überraschend analoger Weise.

	Sdp.	Diff.
Trimethylen-carbonsäure ¹⁾	182—184°	8°
Tetramethylen-carbonsäure ²⁾	191° (720 mm)	28,5°
Pentamethylen-carbonsäure ³⁾	214—215°	18,5°
Hexamethylen-carbonsäure ⁴⁾	232—233°	

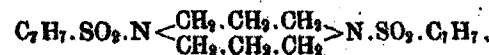
Andere Reihen stehen mit gleicher Vollständigkeit zum Vergleich nicht zur Verfügung.

314. Curtis C. Howard und W. Marokwald:
Ueber das Bistrimethylendiimin.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Das Bistrimethylendi-*p*-toluolsulfimid,



hat der Eine von uns¹⁾ früher beschrieben. Es wurde von Hrn. W. Esch in untergeordneter Menge neben dem als Hauptproduct erhaltenen *p*-Toluolsulfotrimethylenimid bei der Einwirkung von Trimethylenbromid und Alkali auf *p*-Toluolsulfamid gewonnen. Wir haben versucht, eine ergiebiger Darstellungswiese für diese Verbindung aufzufinden, doch ist uns dies nur in sehr beschränktem Maasse gelungen.

Zu dem Zwecke gingen wir vom Di-*p*-toluolsulfo-trimethylendiimid aus, welches man durch die Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid auf Trimethylendiamin bei Gegenwart von Alkali in der üblichen Weise leicht erhält. Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze leicht löslich und schmilzt bei 148°.

0,3051 g Sbst.: 18,93 com N (14,5°, 750,2 mm).

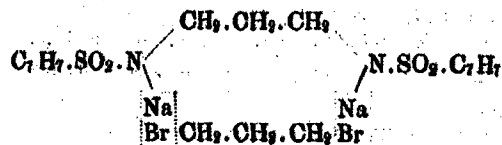
$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_4$. Ber. N 7,3. Gef. N 7,3.

¹⁾ Perkin, Journ. chem. soc. 47, 815. ²⁾ Derselbe, ibid. 51, 9.

³⁾ Gaertner, Ann. d. Chem. 275, 340. ⁴⁾ Aschan, 271, 262.

⁵⁾ Diese Berichte 81, 3264.

Auf das Natriumsalz dieses Sulfamides sollte Trimethylenbromid so einwirken, dass sich nach dem Schema:



neben Bromnatrium das Bistrimethylendi-*p*-toluolsulfimid bildet. Die Reaction vollzieht sich aber nur zum kleineren Theil in diesem Sinne. Durch complexe Umsetzungen, die wohl auf den Widerstand gegen die Bildung des achtgliedrigen Ringes zurückzuführen sind, werden daneben zähflüssige Producte gebildet, die nicht näher untersucht worden sind.

Das Di-*p*-Toluolsulfotrimethylenamid wird mit der berechneten Menge Alkali in siedendem Alkohol gelöst und nach Zusatz der äquimolekularen Menge Trimethylenbromid bis zum Eintritt der Neutralität (etwa 5 Stunden) gekocht. Dann wird der Alkohol abgedampft und der Rückstand zur Entfernung des Bromides mit Wasser, dem etwas Alkali zur Aufnahme etwa unveränderten Di-*p*-toluolsulfotrimethylenamids zugefügt ist, ausgezogen. Es hinterbleibt ein von Schmierem durchsetzter Krystallbrei, der erst mit Aceton ausgezogen und dann aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält so das Bistrimethylendi-*p*-toluolsulfimid mit den früher beschriebenen Eigenschaften.

Um aus dieser Verbindung das



abzuspalten, wurde sie mit der dreifachen Menge 25-procentiger Salzsäure 3 Stunden auf 180° erhitzt. Die Lösung wurde dann abgedampft, das zurückbleibende Salz mit wenig Wasser aufgenommen und in eine Retorte gespült. In dieser wurde die Lösung mit festem Alkali versetzt und ohne Rücksicht auf abgeschiedenes festes Salz der Destillation unterworfen. Es ging ein wässriges, stark alkalisches Destillat über, aus welchem die Base mit Stangenkali ölig abgeschieden wurde. Dieselbe liess sich durch Erhitzen mit festem Aetzkali auf 110° völlig entwässern und sott dann bei 186—188°. Sie hat schwach ammoniakalischen Geruch, ist farblos und ziemlich dickflüssig, raucht an der Luft und erstarrt in Eis zu einer weissen Krystallmasse, die bei 14—15° schmilzt.

0.2024 g Sbst.: 0.4697 g CO₂, 0.2208 g H₂O.

0.1177 g Sbst.: 25.1 ccm N (17.6°, 751.5 mm).

C₆H₁₄N₂. Ber. C 63.2, H 12.3, N 24.6.

Gef. » 63.3, » 12.1, » 24.5.

Das Chloroplatinat ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Es schmilzt bei 259° unter Zersetzung.

0.1934 g Sbst.: 0.0721 g Pt.

$C_6H_{14}N_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 37.2. Gef. Pt 37.3.

Das Chloraurat ist sehr schwer in Wasser löslich und zersetzt sich bei 216°.

0.1280 g Sbst.: 0.0684 g Au.

$C_6H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$. Ber. Au 49.7. Gef. Au 49.5.

Das Pikrat fällt in langen, feinen Nadeln aus, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Schmp. 226° unter Zersetzung.

0.1644 g Sbst.: 26.98 ccm N (13.4°, 759.2 mm).

$C_6H_{12}N_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 19.6. Gef. N 19.4.

Bis(trimethylendibenzoyl)imid.

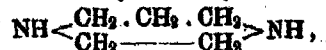
Diese Verbindung wird nach Schotten-Baumann in weissen Krystallen erhalten, die in Wasser nicht, in Alkohol und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich sind. Schmp. 184°.

0.1588 g Sbst.: 0.4210 g CO_2 , 0.0993 g H_2O .

$C_{20}H_{21}N_3O_3$. Ber. C 74.5, H 6.8.

Gef. » 74.8, » 7.2.

Die oben citirte frühere Abhandlung über: »Die Darstellung secundärer Amine aus Sulfamiden« hatte der Eine von uns mit der Ankündigung geschlossen: »Auch die Darstellung des Bis(trimethylendiamins und ähnlicher Homologen des Piperazins ist bereits in Angriff genommen. Ueber die Ergebnisse aller dieser Versuche soll später berichtet werden«. Wir glaubten uns dadurch die ungestörte Bearbeitung dieses eng umgrenzten Gebietes gesichert zu haben und waren daher nicht wenig überrascht, als etwa sechs Monate nach dieser Ankündigung in dem letztthin zur Ausgabe gelangten Hefte dieser Berichte¹⁾ eine Abhandlung von Hrn. Leopold Bleier aus dem chemischen Institut der Universität Breslau erschien, welche die Darstellung des Trimethylen-äthylendiamins,



aus dem Benzolsulfodiäthylendiamid zum Gegenstand hatte. Es liegt uns fern, Hrn. Bleier das Recht bestreiten zu wollen, eine bekannte Verbindung, das Trimethylenäthylendibenzolsulfamid²⁾, nach einer bekannten Methode mit Salzsäure zu spalten. Nur den Anspruch glauben wir im allgemeinen Interesse erheben zu sollen, dass ein

¹⁾ Diese Berichte 32, 1825.

²⁾ Diese von Hrn. Bleier für neu gehaltene Verbindung ist bereits in der in unserer früheren Abhandlung citirten Dissertation von A. Magnus-Levy beschrieben.

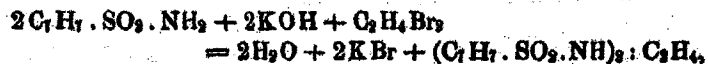
Fachgenosse den anderen davon in Kenntniss setzt, wenn er auf einem kleinen Gebiete, dessen Bearbeitung der letztere angekündigt hat, sich gleichfalls zu bethätigen wünscht.

Im besonderen Falle wäre es dann vermieden worden, dass nahezu die nämliche Untersuchung, mit deren Veröffentlichung uns Hr. Bleier überholt hat, auch von Hrn. W. Esch, und zwar zum Zwecke der Promotion, ausgeführt worden wäre.

Hr. Esch ging aus praktischen Gründen von *p*-Toluolsulfochlorid aus. Dasselbe wurde theils direct durch Behandlung mit Aethylen-diamin und Alkali in das

Aethylendi-*p*-toluolsulfamid

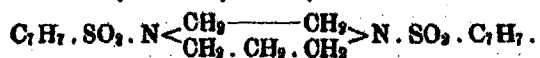
umgewandelt, theils wurde es in *p*-Toluolsulfamid übergeführt, welches bei der Einwirkung von Alkali und Aethylenbromid in alkoholischer Lösung bei 100° nach der Gleichung



wenn auch wenig glatt¹⁾, die in der Ueberschrift genannte Verbindung liefert. Während sie nach ersterem Verfahren sofort rein erhalten wird, muss sie bei Benutzung des anderen Weges noch von unverändertem Sulfamid und von dem als Nebenproduct gebildeten Piperazid getrennt werden. Letzteres geschieht durch Lösen in Alkali, wobei das Piperazid zurückbleibt. Aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, lässt sich das Aethylendi-*p*-toluolsulfamid durch Auskochen mit Wasser, in welchem es unlöslich ist, vom *p*-Toluolsulfamid befreien. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ist es rein. Es ist in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig schwer, in der Hitze leicht löslich und schmilzt bei 159.5—160.5°.



Trimethylen-äthylendi-*p*-toluolsulfimid,



Die Bildung des siebengliedrigen Ringes aus dem Kaliumsalze des Aethylendi-*p*-toluolsulfamides durch Einwirkung von Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung verläuft zwar viel glatter, als diejenige des oben beschriebenen achtgliedrigen Ringes, immerhin treten aber auch hier beträchtliche Mengen von schmierigen Nebenproducten auf, während sich das Piperazid durch die analoge Reaction quantitativ bildet. Die Einwirkung des Trimethylenbromides auf das Kaliumsalz

¹⁾ Vergl. die citirte Abhandlung von W. Marckwald und Frhr. v. Droste-Huelshoff.

ist nach etwa fünfständigem Kochen unter Rückfluss beendet. Die alkoholische Lösung wird dann abgedunstet und zur Lösung des Bromkaliums mit Wasser versetzt. Es hinterbleibt ein von Oel durchsetzter Krystallbrei. Derselbe wird in siedendem Benzol gelöst. Beim Erkalten liefert die Lösung weisse Krystalle, welche abgesogen und, um sie von beigemischtem Aethylendi-*p*-toluolsulfamid zu befreien, mit wässrigem Alkali ausgezogen werden. Der unlösliche Rückstand ist nahezu reines Trimethylenäthylendi-*p*-toluolsulfimid. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 150—151°. Sie ist in Alkohol, Benzol, Eisessig in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich.

$C_{19}H_{21}N_2S_2O_4$. Ber. C 55.9, H 5.9, N 6.9, S 15.7.

Gef. » 55.9, » 5.9, » 7.0, » 15.4.

Aus dieser Verbindung haben wir das Trimethylenäthylendiimin theils durch 2-stündiges Erhitzen mit 25-procentiger Salzsäure auf 165° im Einschlussrohr, theils durch Erhitzen mit Schwefelsäurechlorhydrin abgespalten. Im letzteren Falle verfährt man so, dass die *p*-Toluolsulfoverbindung mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlorsulfonsäure in einem Kolben zusammengebracht und unter langsamer Steigerung der Temperatur im Oelbade schliesslich auf 150° erhitzt wird. Man erhält einen klaren, hellgelben Syrup, welcher nach dem Erkalten mit Wasser versetzt wird. Das *p*-Toluolsulfoclorid scheidet sich zunächst ölig ab, wird zum Erstarren gebracht und abgesogen. Aus dem Filtrat wird die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die Base geht mit den Wasserdämpfen nur langsam über. Bei der Darstellung von grösseren Mengen ist es daher bequemer, das Trimethylen-äthylendiimin aus einer sehr stark alkalischen Lösung in einer Glas- oder Kupfer-Retorte direct abzudestilliren. Der Beschreibung der Base, welche Hr. Bleier gegeben hat, haben wir nur hinzuzufügen, dass wir eine Bräunung der Base an der Luft bisher nicht bemerkt haben, und dass der Schmelzpunkt bei 42° liegt. Den Siedepunkt beobachteten wir bei 167° (764 mm).

Die Abhandlung des Hrn. Bleier hat Hr. Ladenburg mit einer Fussnote versehen, in welcher er mittheilt, dass es ihm nicht gelungen sei, aus Aethylendiamin und Propylenbromid das Methylpiperazin darzustellen. Eine ganz analoge Erfahrung hat Hr. Esch gemacht, als er versuchte, aus *p*-Toluolsulfamid mittels Alkali und Propylenbromid das Dimethylpiperazin darzustellen. Die Reaction, welche beim Aethylenbromid glatt verläuft, versagte hier. Uebrigens ist Hr. Esch mit Versuchen beschäftigt, das Methylpiperazin aus dem Propylendi-*p*-toluolsulfamid durch Einwirkung von Alkali und Aethylenbromid zu gewinnen.

315. Eug. Bamberger: Zur Geschichte der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die von Hantzsch unlängst¹⁾ veröffentlichten, in erster Linie für die Verfasser chemischer Lehrbücher bestimmten »Berichtigungen über Diazokörper« veranlassen mich zur nachfolgenden Darstellung des wirklichen Thatbestandes.

Hantzsch sagt:

»Der einzige, an sich gewiss bemerkenswerthe experimentelle Beitrag Bamberger's zu dieser Frage (Formel der Diazosalze²⁾) besteht im Nachweis, dass die Salze $C_6H_5N_2X$ neutral reagiren. Allein diese Thatsache gestattet für sich allein gar keinen Schluss auf die Formel dieser Salze; die Neutralität könnte ebenso gut durch völlige Abwesenheit von Ionisation und diese wieder sogar recht gut durch die alte Azofornel mit dreiwertigem Stickstoff $C_6H_5 \cdot N : N \cdot X$ erklärt werden.«

Als Hantzsch diese Worte niederschrieb, muss ihm momentan die allgemein bekannte, in seinem eigenen Züricher Institut 1890 durch H. Goldschmidt festgestellte³⁾ Thatsache entfallen gewesen sein, dass Diazosalze in verdünnter Lösung sich kryoskopisch analog den Kaliumsalzen verhalten und wie diese vollständig ionisirt sind. Diese Thatsache — in Verbindung mit den schon von Peter Griess festgestellten — gestattet allerdings einen Schluss auf die Formel der Diazosalze, nämlich den zuerst von Blomstrand und dann von mir gezogenen: dass diese Salze ein substituirtes Ammoniumradical, also fünfwerthigen Stickstoff, enthalten.

Im Jahre 1894, als noch kein Chemiker — auch Hantzsch nicht — die Diazoniumsymbole Blomstrand's benutzte, als noch die Kekulé'schen Formeln $Ar \cdot N : N \cdot X$ die unbestrittene Herrschaft führten, war bereits Folgendes mit absoluter Sicherheit festgestellt:

1. Die Diazosalze zeigen den Formeltypus echter Salze

[$Ar \cdot N_2 \cdot Cl(Br, NO_3, HSO_4 \text{ etc.})$]

und besitzen auch die physikalischen Eigenschaften derselben (Löslichkeit in Wasser, Unlöslichkeit in Aether . . .)

¹⁾ Diese Berichte 32, 1717.

²⁾ Diazosalze bedeutet in der heutigen Mittheilung immer nur Salze, (ArN_2)Cl, Br, NO_3 , HSO_4 etc.; also keine Diazotate.

³⁾ Diese Berichte 28, 3220 [von mir schon früher (diese Berichte 28, 832) einmal citirt.] Goldschmidt hat diese Thatsache festgestellt, ohne indess daraus die nothwendige, theoretische Consequenz (Unhaltbarkeit der Kekulé'schen Symbole, Nothwendigkeit der Diazoniumformeln) gezogen zu haben.

2. Der Formeltypus der Diazosalze entspricht demjenigen der Kalium- oder Ammonium-Salze; so wurden von Griess dargestellt: $(\text{ArN}_2)_2\text{PtCl}_6$, $(\text{ArN}_2)_2\text{AuCl}_4$, $(\text{ArN}_2)_2\text{Br}_2$. . .

3. Die Diazosalze sind in wässriger Lösung hochgradig ionisirt; daher sind nicht nur sämtliche Ionenreactionen qualitativ und quantitativ¹⁾ constatirbar, sondern auch das kryoskopische Verhalten der Diazosalze ist dasjenige binärer Salze starker Basen²⁾.

4. Da die Diazosalze neutral reagiren, also durch Wasser nicht hydrolytisch zerlegt werden, ist die ihnen zu Grunde liegende Base $(\text{RN}_2)\text{OH}$ eine sehr starke³⁾.

Die Gesamtheit dieser Thatsachen war es, welche mich veranlasste, 1894 und noch bestimmter 1895 der in der Diazochemie allein herrschenden Autorität Kekulé's entgegenzutreten und statt seiner, bis dahin in der Zeitschriftenlitteratur ausschliesslich benutzten Formeln $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{X}$ die schon etwa 30 Jahre früher von Blomstrand empfohlenen und begründeten Symbole

$\begin{array}{c} \text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \\ \text{X} \end{array}$ anzuwenden.

Ich führte dieselben mit folgenden Worten ein⁴⁾:

In den Diazosalzen muss das mit dem negativen Ion verbundene Stickstoffatom fünfwerthig sein, denn man kennt keine salsartige Verbindung, in welcher ein dreiwertiges Stickstoffatom mit einem negativen Complex, $(\text{NO}_2, \text{Cl} \dots)$, verbunden ist; die Fähigkeit zur Bildung metallähnlicher (Ammonium-) Radicale scheint also erst mit der Pentavalenz in Wirksamkeit zu treten. Die übliche Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{Cl}$ steht im Widerspruch mit der Erfahrung.

Ich empfehle folgende Symbole, in welchen $\text{X} = \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{HSO}_4$ etc. ist:



Von diesen ist das erstere schon vor sehr langer Zeit von Blomstrand (Strecker, Erlenmeyer) aufgestellt worden — leider ohne die verdiente Würdigung gefunden zu haben. Welches den Vorzug verdient, möge zunächst dahingestellt bleiben. Ich werde im Folgenden allein das Blomstrand'sche benutzen.

Meiner Ansicht nach tritt das Radical $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)$ in 2 isomeren Formen auf, welche ich als »Phenylazonium« resp. »Phenylazo« unterscheide:



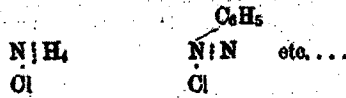
¹⁾ Knoevenagel, diese Berichte 28, 2997.

²⁾ Siehe Note 3 auf vorhergehender Seite.

³⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 8417.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 444. In ähnlicher Weise hatte ich die neu eingeführten Formeln schon vorher begründet. Vergl. diese Berichte 27, 3417 (1894) und 28, 242.

Im Phenylazonium ist das eine Stickstoffatom fünfwerthig; das Radical ist — wie sein Name andeutet — elektropositiv und als Ion abspaltbar; es findet sich in den Diazosalzen, in welchen die Pentavalenz des einen N durch die Negativität des damit verbundenen Radicals (NO_2 , Cl , HSO_4 etc.) bedingt ist — gerade so wie im Salmiak die nämliche Eigenschaft des Stickstoffatoms auf der Anwesenheit des negativen Chloratoms beruht:



Die Forderung der Pentavalenz des einen Stickstoffatoms in den Diazosalzen muss nach meinem Dafürhalten auf alle Fälle gestellt werden — unabhängig davon, wie sich die Isodiazofrage weiter entwickelt.*

Diesen Deductionen, welche sich mir aus dem schon damals vorliegenden, oben unter 1. bis 4. zusammengestellten Thatsachenmaterial zur Zeit der Alleinherrschaft der Kekulé'schen Formeln mit unabwiesbarer Nothwendigkeit ergaben, schloss sich Hantzsch anfänglich nicht nur nicht an, er trat ihnen sogar entgegen¹⁾ und suchte seine bald wieder aufgegebenen »Hydrattheorie« der Diazosalze an ihre Stelle zu setzen²⁾. Erst später³⁾ überzeugte er sich von der Richtigkeit jener Argumente; er acceptirte das quaternäre Radical ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}$), ersetzte den von mir eingeführten Namen »Phenylazonium« durch den zweckmässigeren »Diazonium«⁴⁾ und bestätigte nun die oben unter 1. bis 4. aufgeführten Thatsachen durch zahlreiche (meist physico-chemische) Versuche⁵⁾. Er bestätigte sie, hat aber denselben keine einzige hinzugefügt, welche in der Frage nach der Formel der Diazosalze als ein neues Moment gelten könnte⁶⁾. So sehr die Bestätigung sicherer Facta zu begrüßen ist, so wenig darf man den Werth solch bestätigender Untersuchungen überschätzen. Die Diazoniumformeln waren bereits vor den zahlreichen Arbeiten Hantzsch's

¹⁾ Diese Berichte 23, 679 und 686.

²⁾ ibid. 685 und 686.

³⁾ Diese Berichte 28, 1735.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 1735.

⁵⁾ Vergl. sein Citat: diese Berichte 32, 1717.

⁶⁾ Ich gebe gern zu, dass die Thatsachen, welche man als factische Grundlagen der Diazoniumsymbole zu betrachten hat, durch Hantzsch's physico-chemische Messungen noch exactere Form erhalten haben und dass diese Messungen der Wiedereinführung der Blomstrand-Symbole sehr förderlich waren. Gleichwohl bleibt das unlängbare Factum bestehen, dass jene Grundlagen sämmtlich bereits vor seinen Untersuchungen existirten und als solche erkannt waren.

so sicher fundirt, dass die letzteren gar keinen irgendwie wesentlichen Einfluss auf die Formelfrage mehr gewinnen konnten¹⁾.

Ich erkenne Hantzsch's grosse Verdienste um die Chemie der Diazokörper gerne an; aber ich muss Verwahrung einlegen gegen die Behauptung: »der Nachweis von der quaternären Natur des Diazoniums und damit der Blomstrand'schen Formel ist nur in den zahlreichen Arbeiten von mir (Hantzsch) und meinen Schülern enthalten«.

Eine derartige Behauptung entspricht den Thatsachen selbst dann nicht, wenn man das »nur« fortlässt. Der Nachweis der quaternären Natur des Diazoniums liegt in dem längst durch Griess, Goldschmidt etc. festgestellten Thatsachenmaterial und in der kritischen Verwerthung desselben durch Blomstrand und Andere.

Zürich, Juli 1899.

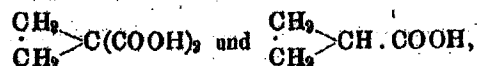
¹⁾ Wenn Hantzsch beispielsweise den Grad der elektrolytischen Dissociation der Diazoniumsalze durch Leitfähigkeitsbestimmungen nochmals (wenn auch etwas exacter) ermittelt, nachdem derselbe von anderer Seite bereits kryoskopisch bestimmt war, so ist das für die Formelfrage ohne Bedeutung; ebenso, wenn er den Griess'schen Diazonium-Chloroplatinaten, -Chlorauraten etc., die den Typus der entsprechenden K- oder (NH₄)-Salze besitzen, noch einige Diazoniumquecksilbersalze etc. hinzufügt oder wenn er den Nachweis führt, dass in wässriger Lösung Diazonium-Carbonate (Nitrite etc.) existiren. Letzteres ist für eine starke Base, von welcher man weiss, dass sie hochgradig ionisirbare und neutral reagirende Salze bildet, so selbstverständlich, dass die besondere Constatirung dieser Thatsache wohl kaum nöthig ist. Ebenso entbehrlich ist der besondere Nachweis, dass eine wässrige Lösung des (noch immer nicht isolirten) Diazoniumhydrats ein Aequivalent Salzsäure zur Neutralisation benöthigt, denn dieser Nachweis war implicite bereits in der längst bekannten Thatsache enthalten, dass das (stark ionisirbare) Diazoniumchlorid, C₆H₅N₂Cl, neutral reagirt. Nebenbei bemerkt war eben dieser Nachweis (was Hantzsch wohl übersehen hatte) bereits vorher (diese Berichte 29, 575) von mir durch gewisse, zu anderen Zwecken ausgeführte Titrirungen erbracht worden.

316. J. Wislicenus: Ueber Vinyleessigsäure.

(Eingegangen am 10. Juli.)

In dem soeben in meine Hände gelangten 1. Hefte des II. Bandes, Jahrgang 1899, des chemischen Centralblattes S. 28 findet sich der Bericht über eine, im Journal der russischen phys.-chem. Gesellsch. 31, 115 erschienene vorläufige Mittheilung W. Saemenoff's über β -Bromglutarsäure. Dieselbe veranlasst mich zu folgender vorläufiger Mittheilung.

Zur Entscheidung über die abweichenden Ansichten W. Perkin's jun. und R. Fittig's über die Natur der Aethylenmalonsäure und der aus dieser durch Erhitzen dargestellten, einbasischen, ungesättigten Säure $C_4H_4O_2$, welche der Erstere als Trimethenderivate:



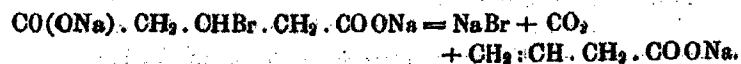
Fittig dagegen als ächte Vinylverbindungen



betrachtet, ergibt sich ein gangbarer Weg in der Darstellung der wahren Vinyleessigsäure durch eine eindeutige Reaction.

Eine solche müßte sich auf folgendem Wege durchführen lassen.

Die aus Acetondicarbonsäure, $\text{CO}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, durch Wasserstoffaddition von v. Pechmann und Jenisch¹⁾ dargestellte β -Oxyglutarsäure wird sich durch Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure in die zweifellose β -Bromglutarsäure, $\text{CHBr}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$, diese aber durch Erwärmen ihrer neutralen Natriumsalzlösung in das Salz der ebenso zweifellosen Vinyleessigsäure verwandeln lassen:



Ich habe schon im vergangenen Herbste Hrn. cand. chem. Heinrich Helkenberg mit dieser Untersuchung betraut.

Derselbe sah die β -Oxyglutarsäure beim Erhitzen mit gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 100° in eine weisse, blättrig krystallinische Masse übergehen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 137° schmolz, und nach der Analyse die gesuchte β -Bromglutarsäure ist.

0.1976 g Sbst.: 0.1755 g AgBr.

0.1729 g Sbst.: 0.1794 g CO_2 , 0.0507 g H_2O .

$C_4H_4BrO_4$. Ber. C 28.44, H 3.32, Br 37.91.

Gef. » 28.30, » 3.26, » 37.80.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3250.

Sie wurde durch wässrige Natronlauge neutralisirt und entwickelte nun beim Erwärmen der Lösung Kohlensäuregas unter Hervortreten saurer Reaction, die von Zeit zu Zeit neutralisirt wurde. Als keine Gasentwicklung beim Erwärmen mehr eintrat, wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und im Dampfstrom destillirt, bis das übergehende Wasser nicht mehr sauer reagirte. Die vereinigten Destillate wurden nun im Hagemann'schen Apparate erschöpfend ausgeschüttet und der über Natriumsulfat getrocknete Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein stark saurer Syrup, der durch Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat in das neutrale Calciumsalz verwandelt wurde. Die filtrirte Lösung schied nach starkem Einengen Blättchen ab, die von der Mutterlauge getrennt und mehrmals aus wenig Wasser in gleicher Weise umkrystallisirt wurden. Nach dem Trocknen an der Luft gaben zwei verschiedene Darstellungen.

0.2189 g bei 100° 0.2022 g trocknes Salz, welches 0.0549 g CaO gab.

0.1920 g: 0.1771 g Rückstand und 0.0475 g CaO.

$(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$. Ber. H_2O 7.89. Gef. H_2O 7.63, 7.76.

$(C_4H_5O_2)_2Ca$. Ber. Ca 19.05. Gef. Ca 19.39, 19.16.

Nach Fittig und Roeder¹⁾ ist das Calciumsalz der aus der Aethylenmalonsäure dargestellten, einbasischen, ungesättigten Säure $(C_4H_5O_2)_2Ca + 6H_2O$. Danach kann die aus β -Bromglutarsäure dargestellte ächte Vinyllessigsäure mit den nach Perkin und Fittig und Roeder dargestellten Isomeren nicht identisch sein. Da nun krotensaures Calcium²⁾ wasserfrei, reines isokrotensaures Calcium aber mit 3 Mol.-Gew. Wasser krystallisirt³⁾, so liegt in der wahren Vinyllessigsäure ein viertes Isomeres der Formel $C_4H_5O_2$ vor; dann aber wird die aus Aethylenmalonsäure hergestellte Säure höchst wahrscheinlich in Uebereinstimmung mit Perkin's Ansicht die Cyclotrimethanessigsäure sein.

Zur vollen Sicherung dieses Resultates muss selbstverständlich die vergleichende Untersuchung noch möglichst ausgedehnt werden. Ich beabsichtige, Hrn. Helkenberg, der auf die Vorarbeiten schon viel Arbeit verwendet hat, in derselben fortfahren zu lassen, da ich glaube, dass die Wichtigkeit der Frage die Entscheidung durch zwei von einander unabhängige Chemiker wohl verträgt.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium, 7. Juli 1899.

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 24.

²⁾ Beilstein und Wiegand, diese Berichte 18, 482.

³⁾ J. Wislicenus, Centralbl. 1897, II, 260.

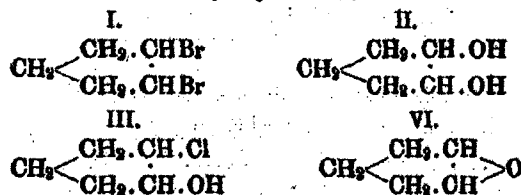
317. Wilhelm Meiser: Neue Derivate des Cyclopentans und des Dipentamethenyls.

(Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium; Leipzig, Dissertation 1898, mitgetheilt von Johannes Wislicenus.)

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Jahre 1898 hat J. Wislicenus durch seine Arbeit über Ringketone¹⁾ zugleich mit der synthetischen Darstellung des Ketopentens eine ergiebige Quelle für diesen Körper in den Holzölen gefunden, welche seine Darstellung in grösseren Mengen und damit ein genaueres Studium seiner Derivate ermöglichte. Die weitere Fortsetzung dieser Arbeiten hat nicht nur die Kenntniss dieses speciellen Theiles der Chemie ringförmiger Verbindungen bereichert, sondern auch eine für die Spannungstheorie von v. Baeyer hochinteressante Reaction, die Umlagerung eines fünfgliedrigen carbocyclischen Systems in ein sechsgliedriges, zu Tage gefördert.

Die bisherigen Untersuchungen hatten, vom Ketopenten oder Cyclopentanon, C_5H_8O , ausgehend, zum Cyclopentanol und seinem Jodür bzw. Bromür, C_5H_9Br , geführt, welche weiterhin den gesättigten (C_5H_{10}) und den ungesättigten Kohlenwasserstoff (C_5H_8) lieferten, um schliesslich beim Dibromcyclopentan (I)



ihr Ende zu erreichen. Als nächstliegende Fortsetzung ergab sich somit die Darstellung des entsprechenden Glykols (II), seines Chlorhydrins (III) und des Cyclopentenoxys (IV). Andererseits bedurften aber auch die schon bekannten Reactionen, welche zum Dibromür, $C_5H_9Br_2$, führen, in mehreren Punkten einer genaueren ergänzenden Untersuchung, vor allem hinsichtlich der Reductionsproducte des Ketopentens.

I. Derivate des Cyclopentans.

Das Ausgangsmaterial wurde nach der bewährten Methode²⁾ gewonnen und das Ketopenten zum Pentamethenylalkohol reducirt. Da bisher von diesem Körper kein krystallisirtes Derivat existirt, habe ich zu seiner Charakterisirung das Phenylurethan des Cyclopentanol, $C_5H_9 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, dargestellt. Beim Vermischen der berechneten Mengen des Alkohols

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 309.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 318.

mit Phenylisocyanat erstarrt schon nach kurzer Zeit die ganze Masse unter beträchtlicher Erwärmung. Ueberschüssiges Isocyanat wird durch wenig kalten Alkohol entfernt und dann aus warmem Alkohol umkrystallisirt; farblose Nadeln vom Schmp. 182.5°

Ber. C 70.24, H 7.32, N 6.83.

Gef. » 70.83, » 7.56, » 7.20.

Bei der Gewinnung des Cyclopentens, C_5H_8 , wurde nur insofern eine Abweichung gegenüber den Angaben von Gärtner¹⁾ vorgenommen, als an Stelle des Jodürs das Bromür, $C_5H_7.Br$, aus dem Pentamethenylalkohol dargestellt und der Reaction mit alkoholischem Kali unterworfen wurde. Weitans das Hauptproduct bildete auch hier das Pentamethenylen oder Cyclopenten, C_5H_8 , vom Sdp. $45-46^{\circ}$, doch gelang es, in ganz geringer Quantität noch ein Nebenproduct, den

Pentamethenyl-äthyl-äther, $C_5H_9.O.C_2H_5$,

aus dem zwischen 50 und 130° siedenden Nachlauf zu isoliren. Durch mehrmaliges Fractioniren reicherte sich die Hauptmenge bei $120-128^{\circ}$ an und konnte durch wiederholtes Behandeln mit festem Kaliumhydroxyd und metallischem Natrium von noch beigemengtem Bromür und Kohlenwasserstoff, C_5H_8 , befreit werden. Die farblose, rein ätherartig riechende Flüssigkeit siedete bei $126-127^{\circ}$ und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. C 73.68, H 12.28.

Gef. » 73.41, 73.40, » 12.09, 12.34.

Hier hat das alkoholische Kali also theilweise als Kaliumäthylat gewirkt, wie das schon öfter beobachtet wurde.



Das Cyclopenten, C_5H_8 , lieferte bei der Addition von Brom das Dibromcyclopentan, $C_5H_8Br_2$, von Gärtner.

Das Cyclopentandiol, $C_5H_8(OH)_2$,

konnte in mässiger Ausbeute (ca. 40 pCt. der Theorie) aus dem Dibromür durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung, Eindampfen im Vacuum zur Trockne und Extraction des Rückstandes mit Alkohol gewonnen werden. Beim Abdestilliren des letzteren hinterblieb ein braunes Oel, welches zwischen $225-227^{\circ}$ fast vollständig überging und im Kühler zu einer durchscheinenden, weissen, festen Masse erstarrte. Die Substanz erwies sich als ausserordentlich hygroskopisch, sodass an ein Umkrystallisiren nicht zu denken war. Zur Analyse musste sie deshalb unter möglichstem Luftabschluss direct in's Verbrennungsschiffchen hineindestillirt werden:

Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.83, 58.85, » 9.70, 9.67.

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 331.

Der Siedepunkt lag bei 226.5—227°. Doch ist es besser, die Destillation im luftverdünnten Raume vorzunehmen, da unter gewöhnlichem Druck stets geringe Zersetzung unter Bildung höher siedender Producte eintritt. Sdp. 126.5—127.5° bei 12 mm. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Substanz im Vacuum gleich in ein dünnes Röhrchen destillirt und dieses sofort zugeschmolzen. Schmp. 48—49.5°. Das Cyclopentandiol ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und besitzt süssen Geschmack, jedoch in geringerem Grade, als Aethylglykol.

Versuche, ob bei dieser Reaction als Nebenproduct der doppelungesättigte Kohlenwasserstoff Cyclopentadien, C_5H_6 , aus dem Dibromür entsteht, ergaben ein negatives Resultat.

Das Diacetat des Cyclopentandiols, $C_5H_8(O.COCH_3)_2$, wurde durch Erhitzen des Glykols mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid erhalten.

Farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit von schwachem Estergeruch, welche bei -18° noch nicht erstarrt und bei 224—226° siedet.

Ber. C 58.06, H 7.53.
Gef. » 57.80, 57.67, » 7.27, 7.39.

Das Diurethan, $C_5H_8(O.CO.NH.C_6H_5)_2$,

bildet sich leicht beim Erwärmen der berechneten Mengen des Glykols mit Phenylisocyanat im Wasserbad. Durch Waschen mit Alkohol und Aether, in denen es ebenso wie in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich ist, kann es gereinigt werden; aus viel heissem Benzol umkrystallisirt, scheidet es sich in mikroskopisch feinen weissen Nadeln ab, welche bei 211—212° schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

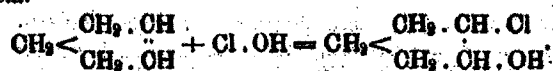
Ber. C 67.06, H 5.88, N 8.24.
Gef. » 66.72, 66.95, » 6.15, 6.10, » 8.40, 8.49.

2-Chlorcyclopentanol(1), $C_5H_8\begin{matrix} OH \\ \diagdown \\ Cl \end{matrix}$.

a) aus dem Glykol $C_5H_8(OH)_2$. Die Ueberführung in das Chlorhydrin wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das auf 170—190° erhitzte Glykol bewerkstelligt, das überdestillirte Oel mit Wasserdampf abgetrieben und dem Destillat mit Aether entzogen. Beim Fractioniren ging die Hauptmenge unter 13 mm Druck bei 78° über, doch ergab die Analyse 1 pCt. zu wenig Chlor. Dies konnte nur an einer Verunreinigung durch Glykol liegen und in der That gelang es, durch wiederholtes Waschen mit Wasser und Fractioniren im Vacuum den Chlorgehalt zu erhöhen (auf 28.76 pCt.), ohne jedoch den theoretischen Werth (29.46 pCt.) vollkommen zu erreichen.

Farblose, gegen Licht vollkommen beständige, ziemlich dicke Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; Sdp. 81—82° bei 15.5 mm.

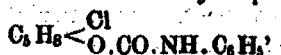
Dieselbe Verbindung musste auf einfacherem Wege durch Addition von unterchloriger Säure an das Cyclopenten zu erhalten sein.



b) aus dem Cyclopenten: Die Reaction wurde mit wässrigen Lösungen von unterchloriger Säure, deren Gehalt von 1.3—2.4 pCt. HOCl schwankte, unter guter Kühlung und möglichstem Abschluss von Licht vorgenommen, da man sonst stets höher chlorirte Nebenproducte erhält; der Chlorgehalt der einmal destillirten Producte wechselte bei den verschiedenen Darstellungen von 30.88—29.98 pCt. Chlor. Nach oftmals wiederholter, fractionirter Destillation im Vacuum ging der reinste Antheil unter 12.5 mm bei 79° über und unterschied sich nicht merklich von dem aus Glykol dargestellten Chlorhydrin.

Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 29.87, 29.81.

Das Phenylurethan des Chlorcyclopentanol,



entsteht beim Erwärmen des Chlorhydrins mit Phenylisocyanat im Wasserbad. Die dunkelbraun gefärbte Krystallmasse ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, ausser in Ligroin; nur aus Methylalkohol kann es einigermaassen umkrystallisirt werden; auch durch fractionirte Fällung der Chloroformlösung mit Petroläther, wobei zunächst die braunen Verunreinigungen entfernt werden, wurden schliesslich fast rein weisse Nadeln vom Schmp. 107—108° erhalten.

Ber. C 60.13, H 5.85, N 5.85, Cl 14.82.

Gef. » 60.82, » 6.28, » 6.88, » 14.6%.

Cyclopentenoxyd, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$.

Erhitzt man das Chlorhydrin mit einer möglichst concentrirten Lösung von Kaliumhydroxyd (16 g) in (4 g) Wasser im Oelbad, so destillirt bald zwischen 90 und 95° ein Gemisch von Wasser und Oel über, welches durch Trocknen mit Kaliumcarbonat und nochmaliges Fractioniren bald auf den constanten Sdp. 102° gebracht werden kann. Die Substanz war chlorfrei und ergab bei der Analyse die für Cyclopentenoxyd, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$, berechneten Werthe:

Ber. C 71.48, H 9.52.

Gef. » 71.00, 70.96, » 9.29, 9.57.

Sie ist eine dünne, farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mischt, sondern darauf schwimmt; mit Lösungen von Chlormagnesium erzeugt sie, ebenso wie das Aethylen-

oxyd, C_5H_8O , nach einiger Zeit einen weissen Niederschlag und erweist sich auch sonst durch ihr Verhalten gegen additionsfähige Reagentien diesem Körper vollkommen analog. Die Tendenz zur Ringsprengung scheint sogar noch grösser zu sein, denn während Aethylenoxyd sich mit wässriger Salzsäure erst beim Erwärmen oder nach längerem Stehen vollständig umsetzt¹⁾, tritt beim Cyclopentenoxyd die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei -18° , augenblicklich unter starker Erhitzung ein. Theoretisch lässt sich diese grössere Spannung auch voraussehen, da die Kohlenstoffatome des dreigliedrigen Ringes zugleich Glieder des Pentamethenringes und dadurch jedenfalls in ihrer Lage fixirt sind, also nicht mehr die freie Beweglichkeit besitzen wie beim Aethylenoxyd.

Zur Darstellung des

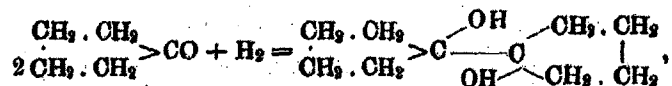
Chloreyclopentanolis aus dem Cyclopentenoxyd

wurden die Ingredientien (concentrirte Salzsäure) vor ihrer Vermischung auf -18° abgekühlt. Die Ausbeute beträgt dann ca. 87 pCt. der Theorie. Der Sdp. des Oeles lag unter 19.5 mm Druck bei $86-87^\circ$.

Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 28.90.

II. Derivate des Dipentamethenyls.

Schon Gärtner²⁾ hatte versucht, aus den bei der Reduction des Ketopentens erhaltenen Nachläufen das Pinakon, $C_{10}H_{18}O_2$,



zu isoliren, jedoch ohne Erfolg, da bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasserabspaltung eintrat. Ich habe deshalb schon bei der Darstellung des Pentamethenylalkohols jede starke Erhitzung möglichst vermieden und die Destillation, sobald der Alkohol $C_5H_9.OH$ vollständig übergegangen war, gleich im Vacuum weiter fortgesetzt. Die Oele siedeten zwischen 60 und 160° bei 17 mm; Fraction $130-160^\circ$ erstarrte bald zu einem dicken Krystallbrei; dann trat gegen 200° Zersetzung ein und im Destillationskolben hinterblieb ein schwarzer, harziger Rückstand, aus dem noch ein Pinakonanhydrid isolirt werden konnte.

Das Pinakon, $C_{10}H_{18}O_2$,

konnte aus Fraction $130-160^\circ$ leicht in reinem Zustande gewonnen werden; die Ausbeute war jedoch minimal: 14 g aus ca. 1.5 kg Ketopenten. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von (1 Volum)

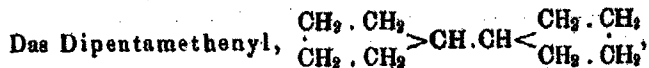
¹⁾ Ann. d. Chem. 116, 249.

²⁾ Dissertation, Leipzig 1892.

Benzol und (2 Volumen) Petroläther scheidet es sich in kleinen, farblosen, glänzenden Pyramiden vom Schmp. 106.5—108° ab; sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, ausser Ligroin.

Ber. C 70.59, H 10.69.
Gef. » 70.39, 70.46, » 10.48, 10.63.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung nach der Siedepunktmethode von Beckmann ergab in ätherischer Lösung 158.2 und 162.3 statt 170.



der dem Pinakon zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff, wurde aus Bromcyclopentan in ätherischer Lösung durch Natrium nach der Fittig-Würtz'schen Methode bereitet:



Es stellt ein dünnes, farbloses, angenehm riechendes Oel vom Sdp. 189—191° dar. (Thermometer bis 167° im Dampf.)

Ber. C 86.96, H 13.04.
Gef. » 86.41, 86.86, » 12.93, 12.98.

Anhydrid des Pinakons, $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (?)

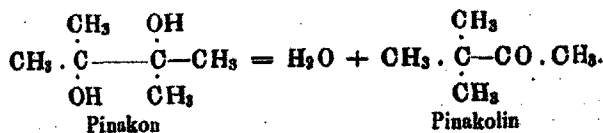
Der schwarze Destillationsrückstand, welcher bei der Gewinnung des Pinakons übrig geblieben war, wurde in warmem Alkohol gelöst und schied dann beim Erkalten nach einigen Tagen einen schmutziggelben, festen Körper ab, welcher aus heissem Benzol in glänzend weissen, büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 161.3—162.3° krystallisierte. Ausbeute: 0.5 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 78.94, H 10.53.
Gef. » 78.57, 78.43, » 10.52, 10.52.

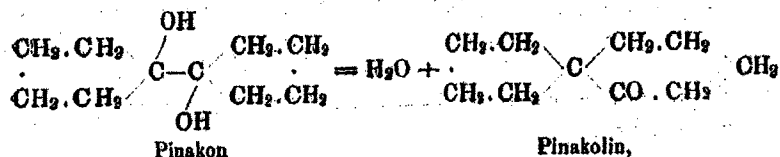
Die Analyse stimmte also auf die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, doch kann es bei dem hohen Schmelz- und Siede-Punkt (bei 200° im Vacuum noch nicht flüchtig) des Körpers kaum zweifelhaft sein, dass ihm mindestens das doppelte Molekulargewicht zukommt.

Das Pinakolin, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

Es war kaum zu erwarten, dass das Pinakon, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, sich gegen verdünnte Schwefelsäure ähnlich verhalten würde, wie das einfachste Pinakon des Acetons, welches sich bekanntlich in Pinakolin umlagert:



Denn bei dem Pinakon des Ketopentens müsste sich hierbei ein Fünfring aufspalten und in einen sechsgliedrigen übergehen:



was mit der Spannungstheorie in Widerspruch stände, da gerade die fünfgliedrigen, gesättigten, carbocyclischen Systeme die beständigsten sein sollen. Thatsächlich findet die Umlagerung aber statt. Erwärmt man das Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure, so trübt sich die Flüssigkeit und auf der Oberfläche scheidet sich ein gelbes Oel ab, während die Pinakonkrystalle verschwinden. Durch Destillation kann der neue Körper in reinem Zustand gewonnen werden; er siedet unter gewöhnlichem Druck bei 225 — 227°, doch tritt hierbei anscheinend geringe Zersetzung ein, sodass es besser ist, im Vacuum zu fractioniren; unter 19.5 mm geht dann gleich beim ersten Destilliren das gesammte Rohproduct innerhalb 3° über, 105 — 108°. Die Analyse ergab die für C₁₀H₁₆O berechneten Werthe:

Ber. C 78.94, H 10.53.
Gef. » 78.84, 78.95, » 10.55, 10.54.

Das schwach gelb gefärbte, ziemlich dicke Oel riecht intensiv nach Pfefferminz, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich und mit Wasserdampf flüchtig. Kaliumpermanganat wie Brom werden von ihm entfärbt, letzteres unter gleichzeitiger Entbindung von Bromwasserstoff. Dass ihm trotzdem die angenommene Formel eines Pinakolins zukommt, konnte erwiesen werden durch seine Fähigkeit, mit Hydroxylamin quantitativ ein Oxim zu liefern, und durch sein Verhalten bei der Oxydation.

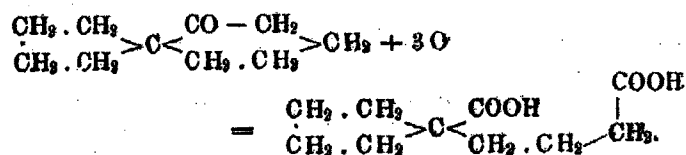
Das Oxim des Pinakolins, C₁₀H₁₆:NOH,

wurde in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin durch Zusatz von Sodälösung dargestellt; beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich auf der Oberfläche ein Oel von eigenthümlichem Geruch ab, welches in der Kälte bald erstarrt. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz ist in Wasser nicht, in allen organischen Solventien sehr leicht löslich, sodass sie nur aus verdünntem, ca. 40—50° warmem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Rein weisse, sechseitige, schimmernde Blättchen und Prismen, welche keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen, ca. 55—60°. (Gemisch stereoisomerer Formen?) Die Analyse ergab für das Oxim stimmende Zahlen:

C₁₀H₁₆:N.OH. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.36.
Gef. » 72.01, » 10.32, » 8.14, 8.48.

Oxydation des Pinakolins.

War die angenommene Constitutionsformel des Pinakolins richtig, so musste die Oxydation glatt zu einer zweibasischen Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt, $C_{10}H_{16}O_4$, führen, während alle übrigen denkbaren Formeln, welche noch das Kohlenstoffskelett des Pinakons enthalten, viel niedriger molekulare Säuren, vor allem Glutarsäure, liefern müssten.



Die Oxydation wurde mit heisser Salpetersäure ¹⁾ vorgenommen und gab neben geringen Mengen Kohlensäure 6 g eines Säuregemisches (statt 6.8 g berechnet), aus dem sich mit wenig Wasser ca. 1 g einer leicht löslichen Säure extrahiren liess, die sich als Bernsteinsäure erwies. Der übrige, schwer lösliche Theil bildete ein dickes, gelbes Oel, welches nicht erstarren wollte, und wurde deshalb in das unlösliche Silbersalz übergeführt und letzteres durch Auswaschen mit Alkohol und Aether gereinigt. Die Analyse ergab die für $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$ erwarteten Werthe:

Ber. C 28.99,	H 3.38,	Ag 52.17.
Gef. » 28.52, 28.52,	» 3.34, 3.35,	» 52.38, 52.13.

Es kann somit keinem Zweifel mehr unterliegen, dass dem Pinakolin wirklich die aufgestellte Formel zukommt; hier liegt also der erste klare und einfache Fall ²⁾ der Umwandlung eines fünfgliedrigen Kohlenstoffringes in einen sechsgliedrigen vor, analog der in der heterocyclischen Reihe schon lange bekannten Ueberführung des Pyrrolkaliums durch Chloroform in β -Chlorpyridin. Bei den isocyclischen Verbindungen war bisher nur der entgegengesetzte Vorgang beobachtet [Oxydation von Brenzcatechin zu Hexachlorcyclopentenoxy-carbonsäure ³⁾],

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 315.

²⁾ F. Tiemann und R. Schmidt (diese Berichte 30, 32) haben für Pulegon und Isopulegon Formeln angenommen, welche eine solche Ring-erweiterung bei dem Uebergang des letzteren in ersteres voraussetzen, doch entbehrt diese rein theoretische Vermuthung bisher noch eines experimentellen Beweises. — Die Ueberführung der Trichlorcyclopentendioxy-carbonsäure in die Chlorbromansäure (Hantzsch, diese Berichte 22, 2828):



ist eine ziemlich gewaltsame Reaction, welche sich, wie Hantzsch selbst sagt, »nur schwer und gezwungen auf rationelle Weise formuliren und erklären lässt«, zumal da die Constitution des entstehenden Zwischenproductes $C_6H_5Cl_3BrO_3$ nicht mit absoluter Sicherheit erwiesen ist.

³⁾ Diese Berichte 21, 2719.

und Reduction von Hexamethylenderivaten zu Methylpentamethen¹⁾] und der scheinbare Widerspruch mit der Spannungstheorie lässt sich wohl nur durch die Annahme erklären, dass die Tendenz des Sauerstoffes, sich doppelt mit einem Kohlenstoffatom zu verbinden, die Differenz in den Spannungsverhältnissen überwiegt.

318. C. Paal und F. Härtel: Beiträge zur Kenntniss der sterischen Hinderung chemischer Reactionen.

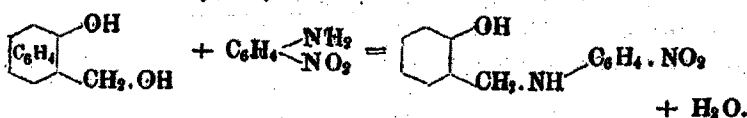
II. Ueber *o*-Oxybenzylbasen.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Juli.)

In der ersten Mittheilung²⁾ des Einen von uns und C. Benker wurde gezeigt, dass das *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin, ebenso wie das schon früher von C. Paal und G. Kramtschröder dargestellte *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitranilin³⁾ nicht im Stande ist, Acetyl-derivate zu liefern, während sich die entsprechenden *m*- und *p*-substituirten Nitrobenzyl-nitraniline glatt in Formyl- und Acetyl-Verbindungen überführen lassen.

Im Anschluss an diese Versuche berichten wir nachstehend über die Darstellung der drei *o*-Oxybenzyl-nitraniline und ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Vor einigen Jahren fand der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Senninger⁴⁾ eine bequeme Methode zur Darstellung *o*-oxybenzylirter aromatischer Amine, die auf der Condensation des *o*-Oxybenzylalkohols (Saligenin) mit primären aromatischen Aminen beruht. Nach diesem Verfahren stellten wir die drei *o*-Oxybenzyl-nitraniline dar:



Die schon früher von O. Fischer und O. Emmerich⁵⁾ beschriebene Methode: Reduction der aus Salicylaldehyd und primären aromatischen Aminen entstehenden *o*-Oxybenzylidenbasen war in unserem Falle nicht anwendbar, weil bei der Reduction jedenfalls auch die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen worden wäre.

Auf Grund der bei den *o*- und *p*-nitrobenzylirten Nitranilinen gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass sich *o*-Oxybenzyl-*m*- und *p*-Nitranilin gegen Essigsäureanhydrid normal verhalten, d. h. dass

¹⁾ Diese Berichte 30, 1225.

²⁾ Diese Berichte 32, 1251.

³⁾ Diese Berichte 27, 1799.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 54, 265.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 241, 348.

bei beiden Verbindungen sowohl das Phenolhydroxyl, als auch der Iminrest acetyliert würden. Beim *o*-Oxybenzyl-*o*-nitranilin sollte dagegen nur eine Monoacetylverbindung entstehen, in welcher der Wasserstoff des Hydroxyls durch Acetyl vertreten ist. Unsere Versuche bestätigten diese Voraussetzungen.

Wird *o*-Oxybenzyl-*o*-nitranilin mit Essigsäureanhydrid einmal aufgekocht, so tritt keine Einwirkung ein. Erst bei längerem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss des Anhydrids wurde eine Acetylverbindung erhalten, die bei der Analyse auf ein Monoacetylderivat stimmende Zahlen lieferte. Da sich die Substanz in verdünntem ätzendem Alkali nicht löste, so musste das Acetyl, wie erwartet, an den Phenolrest getreten sein. Diese Acetylverbindung ist intensiv gelb gefärbt.

Wurde *o*-Oxybenzyl-*m*-nitranilin mit Essigsäureanhydrid kurz aufgekocht, so resultirte eine farblose, in ätzenden Alkalien unzersetzt lösliche Substanz, die sich ebenfalls als Monoacetylderivat erwies. Da sie alkalilöslich ist, so muss in ihr der Iminrest acetyliert sein.

Lässt man Essigsäureanhydrid längere Zeit auf das Ausgangsproduct wirken, so entsteht eine alkaliumlösliche, ebenfalls farblose Diacetverbindung.

Endlich wurde auch das *o*-Oxybenzyl-*p*-nitranilin der Acetylierung unterworfen und hierbei nur die Diacetverbindung erhalten.

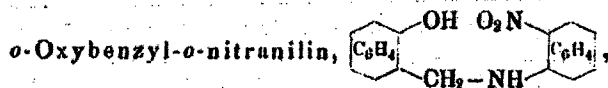
Der reactionshemmende Einfluss der orthoständigen Nitrogruppe zeigte sich bei vorstehend erwähnten Versuchen in der augenfälligsten Weise.

Während beim *o*-Oxybenzyl-*o*-nitranilin selbst nach stundenlangem Kochen mit Essigsäureanhydrid der Iminrest intact bleibt, erweist sich derselbe im *o*-Oxybenzyl-*m*-nitranilin als besonders reactionsfähig, er wird vor dem Hydroxylrest acetyliert. Ebenso bildet auch beim *o*-Oxybenzyl-*p*-nitranilin der paraständige Nitrorest kein Hindernis für die vollständige Acetylierung.

Schliesslich sei auf den Einfluss hingewiesen, den die eintretenden Acetylreste je nach ihrer Stellung auf die Farbe der betreffenden Acylverbindungen ausüben. Aus dem rothen *o*-Oxybenzyl-*o*-nitranilin entsteht eine gelbe Monoacetylverbindung, während die Mono- und Diacetyl-Derivate der *m*- und *p*-Nitranilide, wie schon erwähnt, farblos sind. Durch den Eintritt des Acetylrestes in das von der chromophoren Nitrogruppe entferntere Phenolhydroxyl wird demnach nur eine Abschwächung der Farbe von Roth in Gelb bedingt; wird aber der mit der Nitrogruppe am gleichen Kern befindliche Iminrest acetyliert, so verschwindet die Färbung.

Im Anschluss an die vorstehend angeführten Versuche wurde auch das *o*-Oxybenzylanilin, $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot NH \cdot C_6H_5$, der Acetylierung unterworfen. Je nach der Dauer der Einwirkung des Anhydrids resultirte das in verdünnter Lauge lösliche *o*-Oxybenzylacetanilid oder das darin unlösliche *o*-Acetoxibenzyacetanilid.

Die in der Mittheilung des Einen von uns und Senninger (loc. cit.) beschriebene Acetylverbindung war seinerzeit auf Grund einer unrichtigen Analyse für ein Monacetylderivat und zwar, da sie sich in ätzendem Alkali nicht löste, für *o*-Acetoxibenzyanilin angesehen worden. Da ihre Eigenschaften nahezu mit der vorstehend erwähnten Diacetylverbindung übereinstimmen, so lag offenbar diese Substanz in noch nicht ganz reinem Zustande vor.



bildet sich beim Schmelzen eines Gemisches von Saligenin (1 Mol.-Gew.) mit überschüssigem *o*-Nitranilin (1½ Mol.-Gew.). Bei Anwendung grösserer Mengen empfiehlt es sich, die Componenten unter Zusatz von ein wenig absolutem Alkohol 1 Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 140–150° zu erhitzen. Das Reactionsproduct wurde der Schmelze durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in welcher es sich löst, entzogen und in die kalte, filtrirte Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die Oxybase wird dadurch in rothen, krystallinischen Flocken ausgefällt, die sich sehr leicht in Aceton, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Alkohol lösen. Die Substanz krystallisirt bei langsamer Ausscheidung aus diesen Lösungsmitteln in schönen, dunkelrothen, tafelförmig ausgebildeten Krystallen. Bei rascher Krystallisation bilden sich rothe, flache Nadeln vom Schmp. 125°. Aus Benzol-Ligroin erhielten wir die Substanz in grossen, dunkelrothen, radialfaserigen Halbkugeln.

0.1913 g Sbst.: 0.4497 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

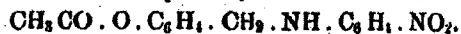
0.206 g Sbst.: 21.5 ccm N (18°, 739 mm).

C₁₃H₁₂N₂O₃. Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.48.

Gef. » 64.11, » 5.47, » 11.60.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Oxybase mit rothgelber Farbe. Concentrirte Lauge fällt aus der Lösung das Natriumsalz in rothen, krystallinischen Flocken.

o-Acetoxibenzy-*o*-nitranilin,

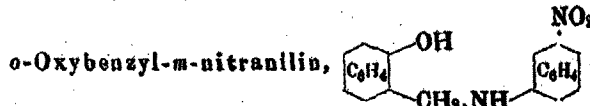


Wird das *o*-Nitranilid mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit erhitzt, so bleibt es zum grössten Theil unverändert. Es wurde daher eine Stunde mit der 3–4-fachen Menge des Anhydrids rückfliessend ge-

kocht. Bei der Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit viel Wasser scheidet sich die Acetylverbindung in gelben Flocken ab, die aus verdünntem Alkohol in intensiv gelb gefärbten, bei 98° schmelzenden Nadeln krystallisierten und sich in der Wärme leicht in Aether, fast garnicht in Ligroin lösen. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz in der Kälte nicht gelöst. Beim Erhitzen tritt allmähliche Verseifung und Lösung ein.

0.2186 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 734 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 9.78. Gef. N 9.99.



wurde wie das *o*-Nitranilid durch Erhitzen der Componenten im Rohr auf 150° dargestellt und isolirt. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, gelb bis orange gefärbten Nadeln vom Schmp. 115°, die sich organischen Lösungsmitteln gegenüber ungefähr wie das *o*-Nitranilid verhalten. Bei rascher Krystallisation bekamen wir die Substanz in Gestalt goldglänzender, flacher Nadeln oder Blättchen.

0.2223 g Sbst.: 0.5189 g CO_2 , 0.1027 g H_2O .

0.2121 g Sbst.: 21.6 ccm N (15°, 729 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.48.

Gef. » 63.69, » 5.14, » 11.43.

o-Oxybenzyl-*m*-nitracetanilin,
 $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$,

bildet sich beim Auflösen und kurzen Aufkochen der vorstehend beschriebenen Verbindung mit Essigsäureanhydrid. Nach Zersetzung des nicht in Reaction getretenen Anhydrids mit verdünnter Sodalösung scheidet sich das Acetylproduct krystallinisch flockig ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es fast farblose, bei 126° schmelzende Prismen, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Von verdünnter Natronlauge wird es ebenfalls gelöst und durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

0.1116 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O_4$. Ber. N 9.78. Gef. N 9.98.

o-Acetoxybenzyl-*m*-nitracetanilin,
 $CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$,

entsteht durch viertelstündiges Kochen des *m*-Nitranilids oder des vorstehend angeführten Acetylderivates mit Essigsäureanhydrid neben etwas Harz. Nach der Zersetzung des unangegriffenen Anhydrids mit Sodalösung wurde die krystallinisch ausfallende Diacetverbindung in Alkohol gelöst, einige Zeit mit Thierkohle gekocht, filtrirt und das

heisse Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisiert die neue Verbindung in weissen, concentrisch angeordneten, kurzen, derben Nadeln aus, die bei 99° schmelzen und sich in Alkohol, Chloroform und Benzol in der Wärme ziemlich leicht lösen. Von verdünnter Natronlauge wird die Substanz nicht aufgenommen.

0.218 g Sbst.: 16.6 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O_5$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.89.



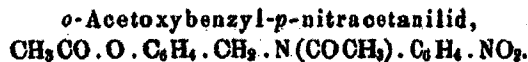
Die Darstellung dieses Körpers gelang uns glatt nur bei Anwendung kleiner Mengen der Ausgangsmaterialien in folgender Weise: Je 0.5 g Saligenin und 0.8 g *p*-Nitranilin werden, innig gemengt, in Reagensgläsern im Oelbade 10–15 Minuten auf 150–160° erhitzt, die erkalteten Schmelzen gepulvert, mit verdünnter, warmer Natronlauge behandelt und nach dem Erkalten filtrirt. Durch Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat wird die Verbindung in gelben Flocken gefällt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man die Oxybenzylbase in prächtigen, goldglänzenden Tafeln und Flittern, die bei 138° schmelzen und von den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroin ausgenommen, in der Wärme ziemlich reichlich aufgenommen werden. Während die Substanz aus Alkohol in Tafeln oder Blättchen krystallisiert, schied sie sich aus anderen Lösungsmitteln in Nadeln ab.

0.2 g Sbst.: 0.4698 g CO_2 , 0.0891 g H_2O .

0.2212 g Sbst.: 22.8 ccm N (16°, 785 mm).

$C_{15}H_{13}N_2O_5$. Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.48.

Gef. » 63.99, » 4.95, » 11.61.

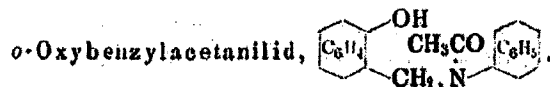


Die vorstehend beschriebene Verbindung wird durch kurzdauerndes Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Bei längerer Einwirkung entsteht ein Gemisch von unverändertem Ausgangsproduct und dem Diacetylderivat, die nach der Zersetzung des überschüssigen Anhydrids durch Behandlung mit verdünnter, kalter Natronlauge getrennt werden.

Der darin unlösliche Rückstand, aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte die neue Verbindung in feinen, farblosen, bei 79° schmelzenden Nadeln; leicht löslich in heissem Chloroform, Eisessig und Benzol.

0.2821 g Sbst.: 17.4 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O_5$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.69.



o-Oxybenzylaminin wurde mit Essigsäureanhydrid längere Zeit rückfließend gekocht, die nach Zersetzung des nicht in Reaction getretenen Anhydrids ausfallende Masse in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht und das Filtrat vorsichtig mit Wasser versetzt. Es schied sich ein Gemenge der Mono- und Diacet-Verbindung, erstere in Nadeln, letztere in Blättchen aus, die durch verdünnte, kalte Natronlauge getrennt wurden. Die nadelförmigen Krystalle gingen dabei in Lösung und wurden durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausgefällt. Diese Substanz stellt die in der Ueberschrift genannte Acetylverbindung dar. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in bei 132° schmelzenden weissen Nadeln.

0.1014 g Sbst.: 0.276 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₅H₁₅NO₂. Ber. C 74.68, H 6.22.

Gef. » 74.32, » 6.37.



wurde durch Umkrystallisiren des vorstehend erwähnten, in Natronlauge unlöslichen, aus Blättchen bestehenden Rückstandes aus Alkohol in grossen, farblosen, länglichen Tafeln vom Schmp. 98—99° erhalten, die leicht von den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausser Ligroin, aufgenommen werden.

0.2111g Sbst.: 0.5558 g CO₂, 0.1187 g H₂O.

C₁₇H₁₇NO₃. Ber. C 72.08, H 6.01.

Gef. » 71.81, » 6.25.

310. M. Cremer: Ueber Glykogenbildung im Hefe-Presssaft.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Aus möglichst frischer Hefe bereiteter Presssaft hat in der Regel einen merklichen Glykogengehalt. Versetzt man denselben mit dem halben Volumen 10-procentiger Trichloressigsäure, so giebt das Filtrat oft schon direct mit Jod-Jodkalium-Lösung die bekannte, beim Erwärmen verschwindende, beim Erkalten wieder auftretende Rothfärbung. Speichel und Diastase können zur weiteren Identificirung dienen.

Ueberlässt man den Presssaft 6—12 Stunden sich selbst, bei gewöhnlicher Temperatur, so schwindet diese Glykogenreaction.

Ich habe nun solchen glykogenfreien resp. glykogenarmen Presssaft mit 10 und mehr pCt. gährungsfähigem Zucker versetzt und nach 12—24 Stunden wieder untersucht. In vier Fällen ist die Glykogenreaction wieder aufgetreten. Vier andere verliefen negativ. Den Grund des nicht gleichmässigen Ausfallens der Versuche vermag ich noch nicht genau anzugeben. Ich vermüthe, dass möglichst frische Hefe und eine Temperatur von 10—12° bei der Gährung für die Glykogenanbäufung günstiger sind, als Carenzhefe und höhere Temperatur; das beste Resultat (nach dem Färbungs-Vermögen mit Jod mehrere Zehntelprocent Glykogen) erzielte ich nach Zusatz von 30 pCt. Schering'scher Lävulose und ca. 60-stündiger Versuchsdauer.

Das neu aufgetretene Glykogen zeigt als besondere Eigenthümlichkeit geringere Opalescenz, als das im ursprünglichen frischen Presssaft vorhandene. Die letztere kann auch fehlen. Ich beziehe dies auf die immer wieder sich geltend machende Inversion durch die diastatischen Fermente der Hefe. Den unheliegenden Einwand, es möchte sich etwa um Erythroextrin aus Stärke handeln, halte ich auf Grund einiger vorläufiger Versuche und gewisser Ueberlegungen für ausgeschlossen, obschon es mir nicht gelungen ist, eine völlig stärkefreie Presshefe des Handels zu erhalten. Mikroskopisch waren immer vereinzelte Stärkekörner nachzuweisen. Doch soll dieser Einwand noch weiter eingehend, eventuell an eigens gezüchteter Hefe geprüft werden, sowie auch noch einige andere, an die man denken könnte. Selbstverständlich ist auch die möglichste Reindarstellung des neugebildeten Glykogens in Aussicht genommen.

Für die Theorie der Vorgänge im Presssaft folgt aus meinen Befunden, vorausgesetzt, dass die obige Deutung richtig ist, Folgendes:

»Lebt« der Presssaft in irgend einer Weise, so sind meine Versuche ohne Weiteres verständlich. Enthält er aber nur gelöste Substanzen, so zwingen dieselben zur Annahme synthetisirender Enzyme. Auf alle Fälle kann im Presssaft über die Glykogenstufe eine Umwandlung von Lävulose in Dextrose stattfinden, und das halte ich nicht für unwichtig, mit Rücksicht auf die früher von mir geäusserte Meinung¹⁾, dass möglicher Weise die Dextrose (resp. Derivate derselben) allein zu gähren vermöge.

Ausserdem verspreche ich mir gerade vom Studium des Presssaftes eine besondere Erweiterung unserer Kenntnisse in der Lehre von der Glykogenie im Allgemeinen.

¹⁾ Zeitschr. f. Biologie Bd. 32.

Die Versuche wurden im Einverständnisse mit den Herren Professoren Eduard und Hans Buchner unternommen, die Presssäfte von mir im hiesigen hygienischen Institut unter liebenswürdiger Beihilfe des Hrn. Dr. Rapp hergestellt.

Es sei mir gestattet, den genannten Herren meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

München, im Juli 1899.

**320. Georg Wagner und Kazimir Slawinski:
Zur Constitution des Pinens.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium für organische Chemie des polytechnischen Instituts in Warschau.)

(Eingegangen am 18. Juli.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns in diesen Berichten eine vorläufige Mittheilung über einige Producte, zu welchen er in Gemeinschaft mit A. Ginzberg durch Einwirkung unterchloriger Säure auf schwach rechtsdrehendes Terpentingel gelangt war, gemacht¹⁾. Seitdem ist die Reaction eingehender studirt worden; zu den nachfolgenden Versuchen diente uns französisches Terpentingel²⁾ vom Sdp. 155—156° und $[\alpha]_D = -37^{\circ}30'$.

Die Behandlung des Terpentingels mit unterchloriger Säure wurde in der folgenden modificirten Weise bewerkstelligt. Man gab gewöhnlich 50 ccm des Oels. zusammen mit 2 L 10-proc. Essigsäure, in eine etwa 6 L fassende Flasche, beschickte dieselbe mit Eisstücken und setzte alsdann nach und nach 2-proc. Natriumbhypochloritlösung, welche aus Chlorkalk und Soda bereitet war, hinzu. Von der Hypochloritlösung wurde soviel verwendet, dass auf 1 Mol. Pinens etwas mehr, als 2 Mol. Säure zur Einwirkung kommen konnten. Im Anfange ist es nicht rathsam, mehr als 10 ccm auf einmal zu nehmen, später jedoch dürfen die Zugaben bis 100 ccm gesteigert werden, dabei ist aber die Flasche nach jeder Zugabe kräftig zu schütteln und die nachfolgende Zugabe darf erst nach dem völligen Verschwinden des Geruchs nach unterchloriger Säure erfolgen. Nach Beendigung der Operation, welche in der Regel 2½—3 Stunden in Anspruch nimmt, trennte man die entstandene essigsaure Lösung vom rückständigen Oel durch ein mit Talkpulver bestreutes Filter, versetzte das Filtrat

¹⁾ Diese Berichte 29, 836.

²⁾ Dieses Oel verdanken wir der liebenswürdigen Vermittlung des Hrn. Leppert, welcher dasselbe von der Firma »Union Laudaise« in Bordeaux für uns bezogen hat.

mit überschüssigem Kalihydrat, liess die Flasche 2—3 Tage ruhig stehen, stampfte alsdann das Alkali mit Kohlensäure ab, gab Pottasche hinzu und schüttelte endlich das Product mit Aether aus. Die ersten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Extractionsmittels beträchtliche ölige Rückstände; später wurden die letzteren nur gering und schliesslich durch feste ersetzt. Das feste, sehr schwer in Aether lösliche Product, in welchem Sobrerytrit erkannt wurde, extrahirt man am besten zuerst mit Alkohol und behandelt dann die Rückstände, welche nach dem Abdestilliren des Alkohole aus den Auszügen gewonnen werden, mit Aether im Extractionsapparat. Die öligen Rückstände scheiden beim Stehen reichlich Krystalle des schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnten Chlorhydrins vom Schmp. 131—132° aus, riechen intensiv nach Pinoloxyd und entfärben Permanganat in der Kälte momentan. Sobald die Krystallisation sich erschöpft hatte, wurde das Oel im luftverdünnten Raume destillirt und liess sich bei 25 mm Druck in die nachfolgenden Fractionen zerlegen: 1. bis 100°; 2. 100—120°; 3. 120—140°; 4. Rückstand. Der letztere schied beim Verdünnen mit Aether Krystalle einer Verbindung, die wir Nopinolglykol nennen, aus. Die Mutterlauge von diesen Krystallen wurde mit Wasser behandelt, wobei ca. der dritte Theil in Lösung überging. Diese Lösung gab an Aether neue Mengen desselben Glykols ab. Die dritte Fraction gab beim Stehen das Chlorhydrin vom Schmp. 131—132°. Hernach wurde sie mit Wasser behandelt und von demselben zum Theil, unter Zurücklassung weiterer Mengen des Chlorhydrins, aufgenommen. Die Lösung gab ein Destillat, aus welchem wir ein neues Chlorhydrin (B) gewonnen haben, während der Destillationsrückstand in geringer Menge Nopinolglykol lieferte. Die beiden ersten, oben erwähnten Fractionen des Oeles gingen unter gewöhnlichem Druck zwischen 205—220° über, entwickelten einen intensiven Geruch nach Pinoloxyd und erwiesen sich als ein Gemenge von diesem letzteren mit einem noch nicht näher untersuchten, ungesättigten Körper. Zum Zwecke der Reinigung des Oxyds wurde das Rohproduct so lange in der Kälte mit Permanganat behandelt, bis die Farbe längere Zeit hindurch bestehen blieb und dann das Unangegriffene mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Behandlung des Einwirkungsproductes unterchloriger Säure auf Linkspinen in der Kälte mit Kalihydrat sind wir also zu den nachfolgenden Verbindungen gelangt:

1. Pinoloxyd; 2. Sobrerytrit; 3. Chlorhydrin vom Schmp. 131—132°;
4. Chlorhydrin (B); 5. Nopinolglykol; 6. Ungesättigte Verbindungen.

1. *cis*-Pinoloxyd.

Die in oben angegebener Weise rein gewonnene Verbindung ist eine leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, welche unter 16 mm bei 92—93° und unter gewöhnlichem Druck bei 206—208°

siedet. Vom Kaliumpermanganat wird sie bei Zimmertemperatur nur sehr langsam angegriffen. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden analytischen Daten:

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 71.42, H 9.52.
Gef. » 71.11, » 9.51.

Als vollständiges Anhydrid des Sobreroytrits gehört sie, nicht nur, wie das Pinol selbst, den Oxyden der γ -Reihe, sondern zugleich auch denjenigen der α -Reihe an. Deshalb durfte man erwarten, dass sie sich theilweise schon durch Wasser hydratisiren lassen würde, allein das Experiment hat diese Erwartung nicht erfüllt. Die vollkommen reine Verbindung wird von reinem Wasser selbst nach 6-tägigem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr im siedenden Wasserbade nicht verändert, lässt sich aber leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in das zugehörige α -Glykol überführen, wenn man das Wasser mit einigen Tropfen Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäure ansäuert oder mit Schwefelsäure versetzt. Beim Schütteln mit zwei-procentiger Schwefelsäure erfolgt die Hydratation sogar fast momentan, das Pinoloxyd geht schnell in Lösung über, und schon kurze Zeit darauf kann sein charakteristischer Geruch nicht mehr wahrgenommen werden. Das gebildete Glykol lässt sich aus der mit Pottasche versetzten Lösung leicht ausäthern und nach dem Trocknen auf porösen Thonplatten und dem Umkrystallisiren aus Essigester leicht rein gewinnen. Es zeigt dann den Schmp. 124° .

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 64.51, H 9.67.
Gef. » 64.39, » 9.69.

Zur näheren Charakterisirung wurde das Glykol einerseits in den bei 97° schmelzenden Essigester übergeführt, andererseits mit Permanganat oxydirt. Die Oxydation von 1 ccm Glykol ergab 0.5 g Terpenylsäure, welche im lufttrocknen Zustande bei 57° und nach dem Entwässern bei 90° schmolz,

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.81, H 6.98,
Gef. » 55.68, » 7.09,

und Essigsäure (gef. Ag 64.38, 64.15).

Dasselbe Pinoloxyd ist zuerst von Wallach¹⁾ aus *i*-Sobrerolbromid und dann, auf Veranlassung des Einen von uns, von A. Ginzberg aus dem Chlorhydrin, welches durch Anlagerung unterchloriger Säure an Pinol entsteht²⁾, dargestellt worden. Alle drei Präparate verhalten sich bei der Hydratation in gleicher Weise und geben ein und dasselbe Glykol, welches mit dem von Wallach³⁾

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 353.

²⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 631. Eine vergleichende Untersuchung hat uns ergeben, dass dieses Pinoloxyd ebenso, wie das aus Pinen erhaltliche, von reinem Wasser bei 100° nicht hydratisirt wird.

³⁾ Ann. d. Chem. 259, 311: 268, 222.

aus Pinolbromid erhaltenen identisch ist. Dagegen ist das bei der Oxydation des Pinols mit Permanganat entstehende Glykol, wie schon mitgeteilt wurde¹⁾, von jenem verschieden. Zur Bestätigung des Gesagten mag die folgende Zusammenstellung, welche die Resultate einer von dem Einen von uns, auf Veranlassung des Anderen, ausgeführten vergleichenden Untersuchung beider Glykole²⁾, die zu diesem Zwecke aus ein und demselben Pinolpräparat dargestellt waren, zusammenfasst, angeführt werden:

Pinolglykol aus Pinol ³⁾ ,	Schmp. 129°,	Sdp. 157—158° bei 12 mm
» Pinolbromid,	» 124°,	» 157—159° » 12 »
Acetat des ersten Glykols ⁴⁾ ,	» 87—38°,	» 154—155° » 10.5 »
» » zweiten »	» 97°,	» 151—152° » 8.5° »

Wie man sieht, fallen die Siedepunkte der Glykole und ebenso auch diejenigen ihrer Acetate unter sich zusammen, während in den Schmelzpunkten beträchtliche Verschiedenheiten hervortreten. Da ferner eine vergleichende Untersuchung ergeben hat, dass beide Glykole gegenüber dem Permanganat das gleiche Verhalten offenbaren⁵⁾, so wird man berechtigt, dieselben für stereoisomere Verbin-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1644.

²⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 195.

³⁾ Dieses Glykol sublimirt leicht und lässt sich, nicht nur unter vermindertem, sondern auch unter gewöhnlichem Druck destilliren. Unter 760 mm liegt der Sdp. bei 281—282°. Die Krystalle des Glykols sind, nach einer gütigen Mittheilung von Prof. Wulff, monosymmetrisch, ohne Symmetrieaxe, nur mit Symmetrieebene. Die beobachteten Flächen sind:

(100), ($\bar{1}00$), (010), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$), ($\bar{1}0\bar{1}$), (111), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), ($2\bar{1}\bar{1}$), ($2\bar{1}\bar{1}$). a : b : c = 1 . 190 : 1 : 1 . 180 : $\beta = 94^\circ 55'$.

Man sieht, dass die Krystalle pseudocubisch sind.

Spaltbarkeit nach {011} sehr vollkommen. Die spitze Bisectrix der optischen Axen steht senkrecht auf {010}.

Bemerkenswerth ist die sehr starke gekreuzte Dispersion der Ebenen der optischen Axen, welche diese Krystalle von allen anderen auffallend unterscheidet. Die Dispersion ist so stark, dass man dieselbe für die verschiedenen Farben des Spectrums quantitativ messen kann.

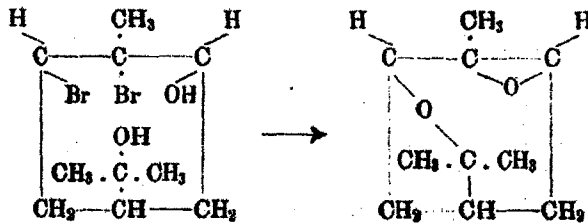
⁴⁾ Dieses Acetat wurde erst nach zweijährigem Aufbewahren fest.

⁵⁾ Diese Beobachtung ist mit den Angaben von Wallach, welcher für das Acetat die Sdp. 127° bei 13 mm und 155° bei 20 mm anführt, nicht zu vereinbaren.

⁶⁾ Die zur Oxydation verwendeten Glykole wurden durch Verseifen ihrer Acetate gewonnen. Je 2 g des betreffenden Glykols wurden in 50 g Wasser aufgelöst und mit gleichen Mengen vierprocentiger Permanganatlösung behandelt. Die Reaction nahm in beiden Fällen 14 Tage in Anspruch. Das Glykol aus Pinolbromid hat 0.90 g Baryumacetat (gef. Ba 53.41) und dasjenige aus Pinol 0.95 g Baryumacetat (gef. Ba 52.83), während zu Folge der

dungen anzusprechen. Wenn man weiter in Betracht zieht, dass das eine Glykol aus dem Dibromid, welches durch Anlagerung von zwei Bromatomen an die Aethylenbindung des Pinols gebildet wird, entsteht, während das andere durch Anlagerung zweier Hydroxyle an dieselbe Bindung zu Stande kommt, so wird man zu der Annahme geführt, dass bei diesen Anlagerungen nur je eine von den beiden, die Aethylenbindung zusammensetzenden, einfachen Bindungen gesprengt wird und zwar bei der Bildung des Bromids eine andere, als bei der Bildung des Glykols. Mit anderen Worten: man wird veranlasst, die Glykole als *cis-trans*-isomere Verbindungen zu betrachten. Dabei entsteht selbstverständlich die Frage, welches Glykol die *cis*- und welches die *cis-trans*-Verbindung vorstellt, aber auch diese Frage lässt sich auf eine befriedigende Weise lösen.

Sobrerol entsteht, wie Wallach gezeigt hat, durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Pinol und darauffolgendem Ersatz des Bromatoms durch Hydroxyl, ist deshalb für eine *cis*-Verbindung anzusprechen. Addirt man zu Sobrerol zwei Bromatome und behandelt das entstandene Bromhydrin mit Natriummethylat, so geht dasselbe gleichfalls nach Wallach's Beobachtungen, glatt und leicht in Pinoloxyd über. Da aber die Bildung dieser Verbindung voraussichtlich nur dann leicht und glatt erfolgen kann, wenn in dem Bromhydrin die Hydroxyle und die Bromatome sich auf ein und derselben Seite des Ringes befinden, so ergibt sich als die einfachste Annahme, dass das Dibromid und Pinoloxyd ebenfalls *cis*-Verbindungen sind.



Nun entsteht, wie wir gesehen haben, aus dem Pinoloxyd dasjenige Glykol, welches dem Pinolbromid entspricht, folglich ist dieses letztere die *cis*-Verbindung und das bei der Oxydation sich bildende die *cis-trans*-Verbindung.

Theorie in beiden Fällen 1.89 g sich erwarten liessen. Von nicht flüchtigen Säuren wurde aus dem Glykol, welches aus Pinolbromid stammte, nur Terpenylsäure, aus dem anderen aber, neben dieser Säure, auch eine geringe Menge von Terebinsäure erhalten. Die Bildung der letzteren scheint von schwer zu fassenden Bedingungen abzuhängen, denn bei einem Oxydationsversuch, welcher mit demselben Glykol und unter scheinbar denselben Bedingungen ausgeführt war, liess sie sich nicht beobachten.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass die bei verschiedenen Darstellungen aus dem Linkepinen gewonnenen Preparate des Pinoloxys in den meisten Fällen optisch inactiv waren, in einigen dagegen eine schwache Linksdrehung kund gaben, aber auch diese optisch activen Preparate lieferten bei der Hydratation stets ein und dasselbe, optisch inactive *cis*-Pinolglykol vom Schmp. 124°.

cis-Sobreretrytrit (Menthan-1.2.6.8-tetrol).

Diese Verbindung ist sehr schwer in Aether, leichter in Aceton und ganz leicht in Alkohol wie in Wasser löslich. Sie schmeckt süss, ist optisch inactiv und schmilzt bei 193–194°.

$C_{10}H_{20}O_4$. Ber. C 58.82, H 9.80.

Gef. » 58.65, » 9.89.

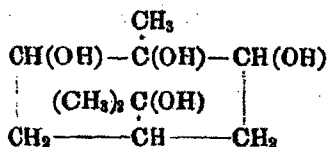
Vom Permanganat wurde sie schon bei Zimmertemperatur leicht angegriffen und lieferte dabei: Terpenylsäure, welche die Schmelzpunkte 57° und 90° hatte,

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.81, H 6.98.

Gef. » 55.79, » 7.24,

und Essigsäure (gef. Ag 64.57).

Hierdurch ist der Beweis erbracht, dass die in Rede stehende Verbindung wirklich Sobreretrytrit ist,



denn nur ein so construirter, viersauriger Alkohol kann sich zu Terpenyl- und Essig-Säure oxydiren. Ebenso aber, wie Pinolylglykol aus *cis*-Pinoloxyd verschieden von dem durch Oxydation des Pinols erhältlichen ist, unterscheidet sich auch dieser Sobreretrytrit von demjenigen, zu welchem man bei der Oxydation des inactiven Sobrerols¹⁾ gelangt. Jener bildet nämlich ein Hydrat und schmilzt bei 155.5–156°, während bei diesem eine Neigung zur Hydratbildung sich nicht wahrnehmen liess und der Schmelzpunkt bei einer beinahe 40° höher liegenden Temperatur beobachtet wurde. Da beide Verbindungen optisch inactiv sind, so kann ihre Verschiedenheit offenbar nur auf der *cis-trans*-Isomerie beruhen; dabei ist das durch Oxydation des Sobrerols entstehende Menthantetrol wahracheinlich als die *cis-trans*-Verbindung anzusprechen, denn es bildet sich auch, wenn man *cis-trans*-Pinolglykol in essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoff behandelt und darauf die entstandene Bromverbindung mit wässriger Natron-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1196.

lange schüttelt, während der aus Pinen gewonnene Sobrerytrit auf die gleiche Weise aus dem *cis*-Pinolglykol sich darstellen lässt¹⁾ und durch diese Bildungsweise als die *cis*-Verbindung gekennzeichnet wird. Die Configuration des *cis*-Sobrerytrits fällt mit ihrem Spiegelbilde zusammen und daher rührt wahrscheinlich die optische Inactivität des aus dem Pinen erhaltenen Präparats her²⁾.

cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin, optisch actives Pinol und *d-cis-trans*-Pinolglykol.

cis-Pinolglykol-2-chlorhydrin krystallisiert aus Essigester in grossen, durchsichtigen, rhombischen Krystallen, welche beim Liegen an der Luft trüb werden und bei 131—132° schmelzen. Es wird sehr schwer von Wasser, verhältnissmässig leicht von Alkohol und leicht von Aether und Ligroin aufgenommen, lässt sich sublimiren und geht bei 30 mm unverändert zwischen 138—140° über. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus den folgenden analytischen Daten.

$C_{10}H_{17}O_2Cl$. Ber. C 58.68, H 8.32, Cl 17.35.
Gef. » 58.60, 58.29, » 8.29, 8.31, » 17.33, 17.28.

Die nach der Gefriermethode in Eisessig ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, dass der Verbindung die einfache Molekularformel zukommt:

Ber. M 204.5, Gef. M 206, 200.

In der früher citirten, vorläufigen Mittheilung hat der Eine von uns mit A. Ginzberg angegeben, dass bei der Behandlung eines schwach rechtsdrehenden Terpentingöles mit unterchloriger Säure ausser dem soeben beschriebenen, noch ein anderes, niedriger schmelzendes, isomeres Chlorhydrin gebildet wird. Später haben die Genannten gefunden, dass aus französischem Terpentingöl (demselben, dessen Producte wir jetzt beschreiben,) hingegen nur das eine, höher schmelzende Hydrin entsteht und dass dieses letztere rechtsdrehend ist, während die bei derselben Temperatur schmelzende Verbindung aus dem Rechts-Pinen ebenso stark nach links ablenkt³⁾.

$[\alpha]_D$ des Chlorhydrins vom Schmp. 131—132° aus Links-Pinen + 88° 23';
 $[\alpha]_D$ » » » » » Rechts-Pinen - 87° 39'.

Zugleich haben sie nachgewiesen, dass das niedriger (104—105°) schmelzende Chlorhydrin das Racemat dieser entgegengesetzt drehen-

¹⁾ Eine noch nicht veröffentlichte Arbeit aus dem hiesigen Universitätslaboratorium.

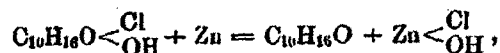
²⁾ Wir beabsichtigen, diese Ausführungen durch die Oxydation des activen Sobrerols zu prüfen, denn, wenn sie richtig sind, muss der dabei entstehende Sobrerytrit optisch activ sein und kann daher keine *cis*-Verbindung vorstellen.

³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 175.

den Chlorhydrine darstellt, denn es ist optisch inactiv und lässt sich aus jenen zusammenstellen. Wenn man nämlich eine Lösung in Ligroin aus gleichen Theilen der beiden optischen Antipoden bereitet, so krystallisirt aus derselben das Chlorhydrin vom Schmp. 104—105° heraus.

Was das chemische Verhalten des Chlorhydrins anbetrifft, so ist zuvörderst die grosse Resistenz, welche es gegenüber wässriger Alkalilauge aufweist, hervorzuheben. Bei Zimmertemperatur wurde es durch dieselbe selbst nach dreiwöchentlichem Schütteln auf der Maschine, nicht verändert; die Einwirkung erfolgte erst beim Erhitzen am Rückflusskühler, verlief aber auch dann nur langsam, sodass die vollständige Entchlorung von 3.5 g Hydrin durch einprocentige Kalilauge erst nach 40-stündigem Erhitzen sich erreichen liess. Beim Ausäthern des Reactionsproductes wurde, neben harzigen, in Aether und Wasser unlöslichen Substanzen, ein gelblicher Syrup erhalten, welcher nach Pinoloxyd roch und ungesättigt war. Um die ungesättigten Verbindungen zu beseitigen, wurde der Syrup in der Kälte mit Permanganat behandelt und dann das Unangegriffene abdestillirt. Es resultirte ein Destillat, welches, mit Schwefelsäure versetzt, nach kurzer Zeit den dem Pinoloxyd eigenthümlichen Geruch einbüsste und, nach Zugabe von Pottasche, beim Ausäthern *cis*-Pinolglykol vom Schmp. 123—124° lieferte.

Ganz besonders bemerkenswerth ist die Umwandlung, welche das Chlorhydrin beim Erhitzen mit Zinkstaub in weingeistiger Lösung erleidet. Auch diese Einwirkung vollzieht sich sehr langsam, dafür aber nur in einer Richtung und liefert als einziges Product — Pinol. Das Zink entzieht also dem Chlorhydrin ein Chloratom und ein Hydroxyl,



ähnlich den Abspaltungen, wie sie in Faworsky's Laboratorium an Chlor- und Brom-Anhydriden der Fettreihe beobachtet wurden¹⁾. Die Reaction wurde mit 8 g Chlorhydrin, 80 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 g Zinkstaub ausgeführt. Das Erhitzen geschah im Wasserbade am Rückflusskühler, drei Wochen hindurch, wobei der Kolben mehrere Male gewechselt und frischer Zinkstaub hinzugegeben wurde. Alsdann wurde die weingeistige Lösung von dem Niederschlage getrennt, mit Wasser verdünnt und mit Kochsalz gesättigt. Die dabei aufschwimmende Oelschicht hob man ab, wusch dieselbe mit gesättigter Kochsalzlösung und entwässerte sie schliesslich über geschmolzener Pottasche. Auf diese Weise wurden 3 g einer leichtbeweglichen Flüssigkeit von einem dem gewöhnlichen Pinol ähnlichen, aber angenehmeren Geruch

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 920, 998.

welche unter einem Druck von 22 mm bei 77° und hernach unter 752 mm ganz constant bei 183—184°, also bei derselben Temperatur, wie das gewöhnliche Pinol, übergieng, gewonnen.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 78.93, H 10.55.
Gef. » 78.80, » 10.87.

In der Absicht, die Structur dieses Pinols festzustellen, haben wir dasselbe mit Permanganat in der Kälte oxydirt und so ein neues Pinolglykol vom Schmp. 73—74.5° erhalten.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 64.51, H 9.67.
Gef. » 64.43, » 9.42.

Dieses Glykol erwies sich als optisch activ: eine 0.7 g in 10 ccm haltende alkoholische Lösung zeigte im 1 dm-Rohr eine Ablenkung von + 8°20'. Es ist sehr leicht in Aether und Essigester löslich und bleibt nach dem Verdunsten dieser Lösungsmittel als ein bald darauf erstarrendes Oel zurück. Eigenthümlich ist das Verhalten seiner Lösung in Ligroin. Löst man es in einer relativ grossen Menge desselben beim Erwärmen auf, so gerinnt die Lösung nach dem Erkalten zu einer Gallerte. Destillirt man dann den grössten Theil des Lösungsmittels ab, so gerinnt der Rückstand beim Erkalten wieder, und erst nachdem man das Ligroin vollständig entfernt hat, beginnt die rückständige amorphe Masse an mehreren Punkten zugleich zu krystallisiren. Es lässt sich also durch Umkrystallisiren nicht reinigen, und wir mussten deshalb zum Zwecke der Reinigung es sublimiren und im luftverdünnten Raum destilliren, welche Operationen leicht gelingen.

Die Constitution dieses Glykols ergibt sich aus seinem Verhalten gegenüber dem Permanganat. Da es durch dasselbe zu Essigsäure (Ag = 64.33) und zu einem Gemenge von Terpenylsäure und Terebinsäure, welche vermittelst Chloroform und Aether sich annähernd trennen liessen, oxydirt wurde, so kann es augenscheinlich nichts anderes als die dem *cis-trans*-Pinolglykol entsprechende, optisch active Modification sein. Aus diesem Grunde bezeichnen wir dasselbe als *d-cis-trans*-Pinolglykol und glauben das Pinol, welches dieses Glykol gegeben hat, als die optisch active Modification des gewöhnlichen Pinols ansprechen zu dürfen.

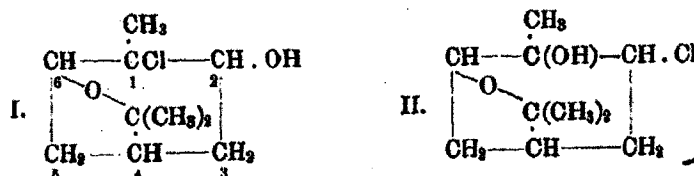
Nach den angeführten Ergebnissen sollte man erwarten, dass auch das Bromadditionsproduct aus dem neuen Pinol die optisch active Form des bekannten sein werde, der Versuch hat aber diese Erwartung nicht bestätigt. Zur Darstellung des Dibromids haben wir die Waschflüssigkeiten, mit welchen das Rohpinol behandelt wurde, mitsammt dem zinkhaltigen Rückstande benutzt. Dieselben lieferten bei der Destillation mit Wasserdampf ein alkoholisches Destillat, welches energisch Brom entfärbte und deswegen mit diesem Agens in der üblichen Weise behandelt wurde. Die dabei erhaltenen Kry-

stalle schmelzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigester bei derselben Temperatur, wie das gewöhnliche Pinolbromid, nämlich bei 94°, hatten auch das gleiche Aussehen und erwiesen sich in alkoholischer Lösung als optisch inactiv.

Ber. Br 51.26. Gef. Br 51.11.

Daraus ist zu schliessen, dass die active Form des Pinoldibromids, welches, wie oben erläutert wurde, der *cis*-Reihe angehört, unbeständig ist und sich leicht inactivirt, während das derselben Reihe angehörige active Chlorhydrin vom Schmp. 131—132° sich umgekehrt durch ausserordentliche Beständigkeit auszeichnet. Es scheinen hier also dieselben Verhältnisse vorzuliegen wie die, welche Walden¹⁾ bei den Chlor- und Brom-Bernsteinsäuren entdeckt hat. Nach den Angaben dieses Fachgenossen ist nämlich die active Chlorbernsteinsäure eine recht beständige Verbindung, die active Brombernsteinsäure geht dagegen sehr leicht und unter verschiedenen Bedingungen in das entsprechende Racemat über.

Die Entstehung des *cis*-Pinoloxys und des Pinols bestimmt in eindeutiger Weise die Structur des untersuchten Chlorhydrins. Dasselbe ist offenbar ein Chlorhydrin des *cis*-Pinolglykols. Nun entsprechen diesem Glykol zwei stellungsisomere Chlorhydrine, deren Structur durch die nachstehenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann:



Von diesen beiden Formelbildern kommt das erste dem bei 52—54° schmelzenden Chlorhydrin zu, welches Ginzberg²⁾, auf Veranlassung des Einen von uns, durch Behandlung des gewöhnlichen Pinols mit unterchloriger Säure dargestellt hat, da dasselbe bei der Oxydation mit Chromsäuremischung das chlorhaltige Keton, C₁₀H₁₆ClO₂, gegeben hat. Es bleibt daher für das aus Pinen gewonnene Chlorhydrin die zweite Formel übrig; dasselbe ist also als *cis*-Pinolglykol-2-chlorhydrin anzusprechen, während das bei 52—54° schmelzende als *cis*-Pinolglykol-1-chlorhydrin bezeichnet werden muss. Mit dieser Auffassung stimmt auch die grosse Beständigkeit des Chlorhydrins aus Pinen, welche es gegenüber Permanganat aufweist. Wie viele tertiäre Alkohole, kann es wochenlang bei Zimmertemperatur mit demselben in Berührung bleiben, ohne dass eine Reduction des

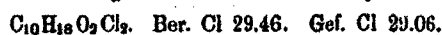
¹⁾ Dissertation in russ. Sprache.

²⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 30, 681.

Oxydationsmittels sich bemerkbar macht. Zu Gunsten derselben Auffassung spricht auch das Festsitzen des Chloratoms, das sich beim Kochen des Chlorhydrins mit Wasser und bei Behandlung mit wässriger oder weingeistiger Kalilauge kundgibt. Während das aus Pinol erhaltliche Chlorhydrin der wässrigen Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, bald nach ihrer Bereitung, saure Reaction verleiht und bei 10-stündigem Kochen mit Wasser oder nach kurzem Kochen mit Kalilauge vollständig entchlort wird, erleidet das aus Pinen gewonnene Chlorhydrin unter denselben Bedingungen gar keine, oder nur eine ganz geringe Veränderung. Endlich ist noch zu erwähnen, dass es vom Chromsäuregemisch zwar unschwer angegriffen wird, dabei aber keine fassbaren neutralen Producte giebt. Die Oxydation erstreckt sich nur auf einen kleinen Theil des Chlorhydrins, greift aber dafür sehr tief ein.

Die mehrfach erwähnte, grosse Resistenz des Chlorhydrins vom Schmp. 131—132° machte klar, dass Pinoloxyd und der Sobreritrit, welchen wir bei der Behandlung der Anlagerungsproducte unterchloriger Säure an das Pinen mit Kalilauge bei Zimmertemperatur begegnet sind, ihr Entstehen demselben und dem ihm entsprechenden Dichlorhydrin nicht verdanken können. Es war deshalb anzunehmen, dass aus Pinen mehrere Chlorhydrine entstanden waren und die Untersuchung hat, wie weiter unten gezeigt wird, diese Annahme gerechtfertigt.

Um die directen Anlagerungsproducte zu fassen, haben wir die in der früher angegebenen Weise gewonnene essigsäure Lösung der Einwirkungsproducte unterchloriger Säure auf Pinen unter Abkühlung und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung vorsichtig mit Soda neutralisirt, dann mit Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert. So erhielten wir aus 300 g Terpentinöl circa 140 g eines dicken Oels, welches geruchlos war, Kaliumpermanganat in der Kälte selbst nach längerer Zeit nicht entfärbte, den Lichtstrahl schwach nach rechts ablenkte und den Chlorgehalt des Pinendichlorhydrins hatte.



Beim Stehen begann das Oel bald, reichlich Krystalle abzuscheiden. Um dieselben von der dicken Mutterlauge zu trennen, erschien es erforderlich, letztere mit Aether zu verdünnen und dann schnell abzusaugen. Das Filtrat scheidet später eine weitere Krystallisation derselben Verbindung aus, sodass das Absaugen mehrere Male zu wiederholen ist. Vollständig lassen sich die Krystalle auf die angegebene Weise jedoch nicht abtrennen, da die letzten Krystallisationen beim Verdünnen mit Aether sich wieder auflösen. Im Ganzen haben wir deshalb nur 20 g gewinnen können, obwohl von dieser Verbindung in dem rohen Oel beträchtlich mehr enthalten war.

cis-Menthan-1.2-dichlor-6.8-diol.

Diese Verbindung, als welche die besagten Krystalle erkannt wurden, lässt sich nur schwer reinigen. Am zweckmässigsten verwendet man dazu das Umkrystallisiren aus siedendem Aether und gewinnt so kleine, undeutlich ausgebildete Kryställchen, welche bei 136—137° schmelzen. Dieser Schmelzpunktsbestimmung darf übrigens kein endgültiger Werth beigegeben werden, da die verschiedenen Präparate, mit welcher sie ausgeführt wurde, für absolute Reinheit nicht bürgen. Deshalb ergab auch eine Reihe von Analysen immer einen etwas grösseren Chlorgehalt, als den berechneten.

$C_{10}H_{18}O_2Cl_2$. Ber. C 49.79, H 7.47, Cl 29.46.
Gef. » 49.37, 49.33, » 7.37, 7.40, » 29.73, 30.08.

Das Molekulargewicht wurde nach der Gefriermethode in Eisessiglösung bestimmt und erwies sich als das der einfachen Formel zukommende:

Ber. M 241. Gef. M 245, 245.

Die mit verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungen der optischen Eigenschaften ergaben keine unter sich übereinstimmenden Resultate: einige waren in alkoholischer Lösung inaktiv, andere drehten schwach nach rechts.

Im Gegensatz zu dem Monochlorhydrin vom Schmp. 131—132° lässt das Dichlorhydrin sich leicht entchlören. Um dies zu erzielen, genügt ein vierstündiges Erhitzen der Verbindung mit wässriger Kalilauge am Rückflusskühler. Dabei wird aber ein beträchtlicher Theil verharzt¹⁾. Das abdestillirte Reactionsproduct gab sich als Pinoloxyd, dem Spuren ungesättigter Verbindungen, von welchen es durch einige Tropfen Permanganat befreit werden konnte, anhafteten, zu erkennen. Das aus dem Dioxyd gewonnene Glykol schmolz bei 124° und hatte auch sonst die Eigenschaften des inactiven *cis*-Pinolglykols. Aus 10 g Chlorhydrin wurden 3 g Glykol, statt der berechneten 8 g, erhalten.

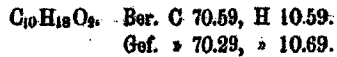
Auch bei Zimmertemperatur wird das Dichlorhydrin von wässriger Kalilauge unschwer angegriffen, es entsteht aber unter diesen Bedingungen, ausser dem Pinoloxyd, noch ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, krystallinisches Chlorhydrin, welches gesättigt ist und mit demjenigen identisch zu sein scheint, welches wir im Anfange dieser Mittheilung als Chlorhydrin (B) bezeichnet haben. Von diesen Verbindungen lagen uns bisher nur geringe Mengen zur Verfügung vor und wir haben sie deshalb noch nicht näher untersuchen können.

Verhältnissmässig leicht wird das Dichlorhydrin in weingeistiger Lösung auch von Zinkstaub angegriffen. Nachdem 3.5 g desselben

¹⁾ Ebenso verhält sich beim Erhitzen mit Alkalilauge das Monochlorhydrin vom Schmp. 52—54°.

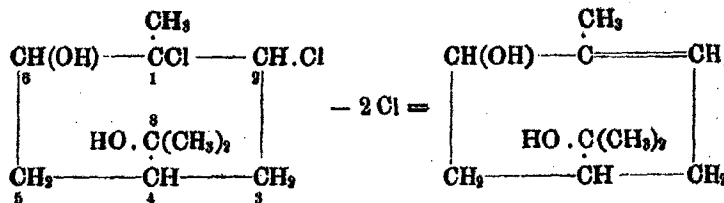
mit 10 g Zinkstaub, 40 g Alkohol und 10 g Wasser am Rückflusskühler im Wasserbade drei Tage hindurch erhitzt waren, erhielt man ein vollständig chlorfreies Product. Um letzteres zu gewinnen, wurde das Reaktionsgemisch mit etwas Soda versetzt und das Lösungsmittel im Wasserbade abdestillirt. Dabei waren mit den Alkoholdämpfen nur Spuren einer nach reinem Limonen¹⁾ riechenden, das Permanganat in der Kälte reducirenden Substanz übergegangen, während das Hauptproduct in dem Siedekolben zurückblieb.

Letzteres wurde ausgesäthert und aus Wasser umkrystallisirt. Die so gewonnenen Krystalle hatten das Aussehen des *i*-Sobrerols, ließen sich, wie jene, leicht sublimiren, entfärbten momentan Permanganat und Brom, schmolzen bei 129—129.5° und wiesen auch die Zusammensetzung des ungesättigten Glykols auf.

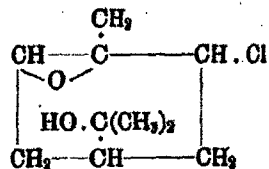


Da die Verbindung obendrein auch die bekannte, für das Sobrerol charakteristische, prächtige Rothfärbung mit Schwefelsäure gab, so ist an der Identität beider Glykole nicht zu zweifeln.

Die Entstehung des Sobrerols wird leicht verständlich, wenn man das Dichlorhydrin für die dem Sobreroldibromid entsprechende Chlorverbindung, d. h. für Menthan-1.2-dichlor-6.8-diol, anspricht.



Mit dieser Auffassung seiner Structur stimmt auch die optische Activität und die Umsetzung, welche es mit wässriger Kalilauge bei Zimmertemperatur eingeht, überein. Da hierbei *cis*-Pinoloxyd gebildet wird, so ist auch dieses Dichlorhydrin der *cis*-Reihe einzuverleiben, während dem Chlorhydrin (B), welches neben Pinoloxyd entsteht, wenn es wirklich ein Chlorhydrin des Pinolglykols und nicht etwa ein gechlorter Ketoalkohol ist, voraussichtlich die Formel



¹⁾ Reines Limonen riecht, wie Gadlewsky gezeigt hat, nicht nach Citronen, sondern nach Mandarinen.

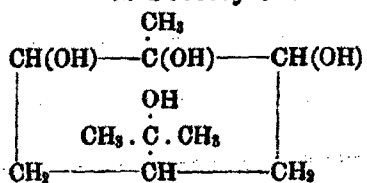
zukommen wird. Dass wir unter den Umsetzungsproducten des Dichlorhydrins dem isomeren Monochlorhydrin vom Schmp. 52—54°, dessen Entstehen als Zwischenproduct bei der Pinoloxydbildung erwartet werden durfte, nicht begegnet sind, ist natürlich, da diese Verbindung, wie wir wissen, unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen sich leicht weiter in das Pinoloxyd umwandelt.

Die in diesem Abschnitt mitgetheilten Ergebnisse belehrten uns, dass das Dichlorhydrin, welchem das Pinolglykol-2-chlorhydrin seine Entstehung zu verdanken hat, in den öligen Mutterlaugen zurückgeblieben war. Versuche, welche angestellt wurden, um dasselbe durch Destillation im luftverdünnten Raum zu isoliren, schlugen fehl, (da hierbei Zersetzung eintrat, und daher waren wir darauf angewiesen, uns mit dem Vorbringen eines Beweises seiner Anwesenheit in dem Oel zu begnügen. Zu diesem Zwecke wurden 100 g des Oels mit 10 L wässriger 5-procentiger Kalilauge auf der Maschine geschüttelt, bis alles in Lösung übergegangen war. Hernach wurde das Alkali mit Kohlensäure abgestumpft, die Lösung mit Pottasche gesättigt und ausgeäthert. Dabei erhielten wir ca. 50 g eines Oels, welches dieselben Eigenschaften, wie das im Anfange dieser Mittheilung beschriebene hatte und aus welchem 20 g Pinolglykol-2-chlorhydrin vom Schmp. 131—132° durch directe Krystallisation und weitere Mengen durch fractionirte Destillation der Mutterlaugen sich gewinnen liessen. In dem nach dem Ausäthern des Oels zurückgebliebenen Rückstand konnte auch die Gegenwart des Sobrerytrits unschwer nachgewiesen werden.

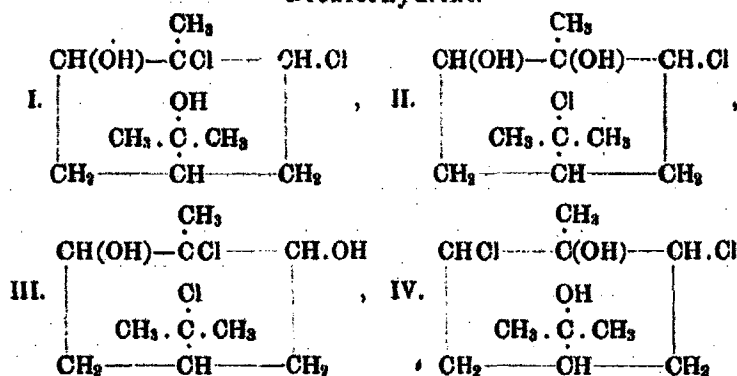
Schlussbemerkungen.

Fasst man die bisher mitgetheilten Ergebnisse zusammen, so wird ersichtlich, dass Pinen mit unterchloriger Säure ein Gemenge verschiedener Dichlorhydrine, welche jedoch ein und demselben *cis*-Sobrerytrit entsprechen, liefert. Die Theorie lässt vier stellungsisomere Dichlorhydrine dieser Art, von denen nur zwei (I und II) optisch activ sein können, weil die Configurationen der beiden anderen mit deren Spiegelbildern, wie es bei dem *cis*-Sobrerytrit selbst der Fall ist, zusammenfallen, voraussehen.

cis-Sobrerytrit.



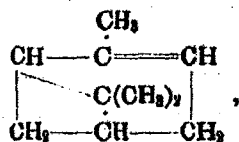
Dichlorhydrine.



Von diesen vier Formelbildern kommt das erste, wie früher auseinandergesetzt worden ist, dem krystallinischen Dichlorhydrin vom Schmp. 136—137° zu. Für das dem optisch activen Monochlorhydrin vom Schmp. 131—132° entsprechende Dichlorhydrin bleibt deshalb, weil es selbstverständlich gleichfalls optisch activ sein muss, nur die Formel II, welche mit dem leichten Uebergange desselben in das Monochlorhydrin und mit dem gesammten Verhalten des letzteren im besten Einklang steht, übrig. Ausser diesen beiden Dichlorhydrinen ist noch, wie wir gesehen haben, die Gegenwart eines dritten, welchem der Sobrerytrit sein Entstehen verdankt, vorauszusetzen. Eine solche Verbindung muss befähigt sein, ihre beiden Chloratome leicht gegen Hydroxyle einzutauschen. Da aber eine solche Eigenschaft im Allgemeinen nur den tertiär gebundenen Chloratomen eigen ist, so hat man für das in Frage stehende Dichlorhydrin ohne Zweifel die Formel III zu wählen. Was endlich das Dichlorhydrin IV anbetrifft, so sind wir bisher keinen Anzeichen seiner Bildung begegnet.

Wenn wir nun zu der Erläuterung der Frage, auf welche Weise die drei Dichlorhydrine aus dem Pinen entstehen, übergehen, so ist zuvörderst hervorzuheben, dass aus vorhergebildeten bekannten Isomerisationsproducten dieses Terpens — dem Terpeneol oder Limonen — sie jedenfalls nicht entstanden gedacht werden können, da diese thatsächlich ganz andere Producte liefern. So hat z. B. Strzembosch im hiesigen Universitätslaboratorium gefunden, dass Terpeneol, wie erwartet, nur die Chlorhydrine des Menthan-1.2.8-triols giebt. Nicht für sich sprechend ist, nach unserem Erachten, auch die folgende Auffassung des Reactionsverlaufs, dass zuerst ein Molekül unterchloriger Säure an die Aethylenbindung des Pinens sich anlagert, dass darauf, unter Bildung einer neuen Aethylenbindung, ein Molekül

Wasser oder Salzsäure abgespalten und sofort durch Sprengung der einfachen Bindung zwischen dem sechsten und achten Kohlenstoffatom wieder addirt wird, sodass Sobrerol oder dessen Chlorhydrin, welche schliesslich das zweite Molekül unterchloriger Säure fixiren, entstehen. Nach Ausschluss dieser Voraussetzungen bleibt aber nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass die Bildung der Dichlorhydrine durch directe Anlagerung zweier Moleküle unterchloriger Säure an die Aethylenbindung und die durch Säuren spaltbare einfache Bindung des Pinens erfolgt. Pflichten man dieser einfachsten und, wie wir meinen, einzig zulässigen Auffassung bei, so ist leicht einzusehen, dass dem Pinen nur die Structurformel



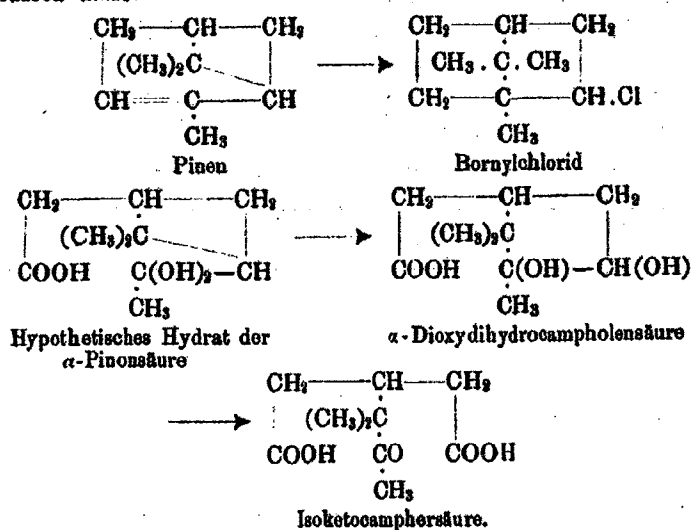
welche auch mit seinem Verhalten gegenüber dem Permanganat im besten Einverständnis steht, zukommen kann.

Gegen diese Formel lässt sich zur Zeit nur einwenden, dass die sich aus derselben ergebenden Structurformeln für α -Pinonsäure und für Pinoylameisensäure¹⁾ 1. in keinem einfachen Verhältnisse zu der Isoketocamphersäure, welche aus der ersteren vermittelt Chromsäuremischung, und zu der Ketoisocamphoronsäure, die aus der zweiten vermittelt Chlornatrium sich bildet, stehen und 2. die Bildung der α -Pinonsäure bei der Oxydation der α -Campholensäure nicht ohne Weiteres verständlich machen.

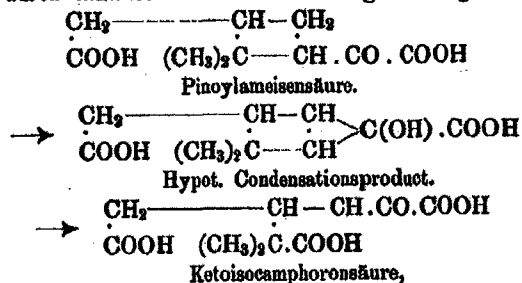
Der erste Einwand ist offenbar nicht schwerer wiegend, als der, dass die besagte Pinenformel auch die Umwandlung dieses Terpens in die Verbindungen der Camphergruppe unter Atomumlagerung sich vollziehend darstellt. Die Annahme einer Isomerisation bei diesem letzten Prozesse und zwar eine Umgestaltung des Tetramethylenringes zu einem Pentamethylenringe ist jedoch unbedingt nothwendig, da ohne dieselbe unerklärt bliebe, weshalb aus dem Pinen die Ester des secundären Alkohols — Borneols — und nicht, zu Folge der bekannten Regel, von der man bisher keine Ausnahmen kennt, diejenigen eines tertiären entstehen. Wenn aber dem viergliederigen Rings des Pinens die Fähigkeit, sich zu einem fünfgliederigen umzuformen, zuerkannt

¹⁾ Es mag hier bemerkt werden, dass Ertachikowsky schon vor einem Jahre (Sitzungsber. der Warschauer Naturforscher-Ges. vom 11./23. April 1898) im hiesigen Universitätslaboratorium dargethan hat, dass α -Pinonsäure unter denselben Bedingungen, welche Glückmann (Monatsh. f. Chem. 10, 781) aus Pinakolin Trimethylbrenztraubensäure ergeben haben, fast quantitativ in Pinoylameisensäure sich überführen lässt.

werden muss, so darf eine solche Fähigkeit auch bei der α -Pinonsäure, deren Tetramethylenring, nach v. Baeyer, in der gleichen Weise, wie derjenige des Pinens, durch Säuren leicht aufschliessbar ist, vorausgesetzt werden. Dies zugegeben, lässt sich die Bildung der Isoketocamphersäure aus α -Pinonsäure leicht erklären, weil die Isomerisation der letzteren zu der Bildung von α -Dioxydihydrocampholensäure, welche bei der Oxydation tatsächlich jene Säure giebt, führen muss:



Die von v. Baeyer¹⁾ entdeckte interessante Umwandlung der Pinoylameisensäure in Ketoisocampholensäure durch Natriumhypochlorit geschieht unter anderen Bedingungen — in alkalischem Medium —, als diejenige der α -Pinonsäure in Isoketocamphersäure, und deshalb sind vermuthlich auch die Prozesse, welche bei dieser Umwandlung intermediär stattfinden, anderer Art. Wahrscheinlich bildet sich hier in einer der ersten Phasen ein Condensationsproduct, wie solche aus Ketonen durch alkalische Mittel in der Regel sich gewinnen lassen,



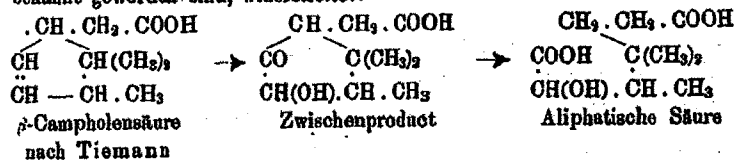
¹⁾ Diese Berichte 29, 2790.

aus dem die Ketoisocamphoronsäure durch glatte Reactionen entstehen kann.

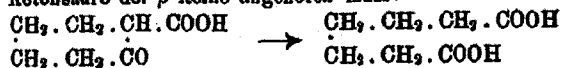
Was endlich die Bildung geringer Mengen von α -Pinonsäure bei der Oxydation der α -Campholensäure mit Permanganat in der Kälte anbelangt, so können wir der von Tiemann befürworteten Auffassung¹⁾, dass bei derselben zuerst eine Anlagerung von Wasser an die Aethylenbindung der Campholensäure und darauf die Oxydation der entstandenen Oxydihydrocampholensäure zu α -Pinonsäure erfolgt, nicht beitreten, weil eine Anlagerung von Wasser an Aethylenbindungen bei Oxydationen ungesättigter Verbindungen mit Permanganat in der Kälte noch in keinem einzigen Falle sich nachweisen liess und weil β -Campholensäure, nach Tiemann's Angaben²⁾, unter den gleichen

¹⁾ Diese Berichte 29, 3015.

²⁾ Diese Berichte 80, 242—265. Allerdings ist dabei zu bemerken, dass die Constitutionsformel, welche der β -Campholensäure von Tiemann ertheilt wird, dem Verhalten dieser Säure bei der Oxydation mit Permanganat, in der Kälte, durchaus nicht entspricht. Nach seinen Auseinandersetzungen soll nämlich dabei, neben der β -Dioxydihydrocampholensäure, als Hauptproduct eine aliphatische Säure, welche bei der Destillation ihrer schwefelsäurehaltigen Lösung im Dampfstrom in Kohlensäure, Wasser und ein von ihm Isocampherphoron benanntes Keton, $C_9H_{14}O$, zerfällt, entstehen. Diese zweibasische aliphatische Oxyssäure, welche nicht isolirt worden ist und deren Existenz also nur vermuthet wird, hält Tiemann für Methyl-3-dimethyl-4-heptonol-2-disäure. Es ist nun leicht einzusehen, dass die Bildung dieser letzteren aus einer so construirten Säure, wie β -Campholensäure sein soll, allen Erfahrungen, welche bei den mit Permanganat ausgeführten Oxydationen bekannt geworden sind, widerstreitet:



Der Autor beruft sich zwar, um diesen abnormen Oxydationsverlauf nicht vereinzelt dastehen zu lassen, auf den Uebergang von Salicylsäure in Pimelinsäure, welcher von Einhorn und Lumsden (Ann. d. Chem. 286, 257) durch Erhitzen mit Natrium in amyalkoholischer Lösung bewirkt worden ist, aber nach unserem Dafürhalten ist zwischen diesen beiden Processen eine Analogie nicht vorhanden, denn die Ketoxydihydrocampholensäure (Zwischenproduct) enthält das Carbonyl in γ -Stellung zu der Carboxylgruppe, während die aus der Salicylsäure als Zwischenproduct, vermuthlich, entstehende Ketonsäure der β -Reihe angehören muss:



Man weiss aber, dass gerade die β -Ketonsäuren, und nicht die γ - oder δ -Ketonsäuren, zu einem solchen Zerfall geneigt sind. Ausserdem ist auch die

Bedingungen eine mit der α -Pinonsäure isomere Säure liefert, während, im Falle seine Ansicht richtig wäre, aus beiden Säuren, da sie ein und dieselbe Oxydihydrocampholensäure geben, auch die nämliche α -Pinonsäure entstehen sollte. Nach unserem Dafürhalten kann also die α -Pinonsäure nicht durch Oxydation der Oxydihydrocampholensäure, wohl aber durch Umlagerung des normalen Oxydationsproductes der α -Campholensäure — der α -Dioxy-dihydrocampholensäure —, von der Tiemann nachgewiesen hat, dass sie durch einfaches Erhitzen in diese Ketonsäure sich überführen lässt, entstanden gedacht werden.

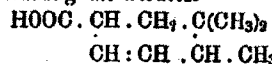
Nachdem wir auf diese Weise die Widersprüche, welche gegen die von dem Einen von uns aufgestellte Pinenformel erhoben waren, entkräftet zu haben glauben, erübrigt uns noch, das letzte, in Wasser lösliche Product der Einwirkung unterchloriger Säure auf französisches Terpentinöl — das Nopinolglykol — zu besprechen.

Nopinolglykol.

Während die oben beschriebenen Verbindungen dem gewöhnlichen Pinen correspondiren, betrachten wir dieses Glykol als ein Derivat

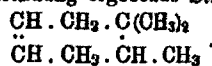
Bildung eines Ketons aus einer zweibasischen Säure bei der Destillation im Dampfstrom (in Gegenwart von Schwefelsäure) bisher nicht beobachtet worden. Ferner ist zu bemerken, dass ebensowenig, wie das besprochene hypothetische Oxydationsproduct der β -Dioxydihydrocampholensäure, auch das wirklich aufgefundene — die Dimethyl- β -hexanonsäure — mit der Formel der β -Campholensäure im Einklang steht und dass die Bildung der Dimethylävalinsäure aus dem Tiemann'schen Campholen durch Permanganat (diese Berichte 30, 594) geradezu unmöglich erscheint.

Alles dies in Betracht gezogen, wird man zu der Vermuthung geleitet, dass bei dem Uebergange der α -Campholensäure in die β -Säure nicht nur eine Verschiebung der Aethylenbindung, sondern ausserdem noch eine Erweiterung des Fünfringes zu einem Sechsringe statt hat. Dann kommt der in Rede stehenden Verbindung die Structur



zu, und es ist dann die Entstehung bei der Oxydation derselben einer zu den β -Ketonsäuren gehörigen Ketooxysäure, welche einerseits durch Abspaltung von Kohlensäure und Wasser in das Isocampherphoron übergehen, andererseits in normaler Weise zu Dimethyl- β -hexanonsäure abgebaut werden kann, zu erwarten.

Ebenso wird auch die Oxydation des Campholens zu β -Dimethylävalinsäure und Oxalsäure nur dann leicht verständlich, wenn man dem Campholen die sich aus der oben angeführten β -Campholensäureformel durch Verschiebung der Aethylenbindung ergebende Structur beilegt:



Dabei ist anzunehmen, dass α -Campholensäure zuerst in die β -Säure und dann erst in Campholen übergeht. —

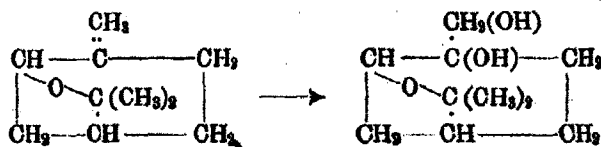
des isomeren, welchem auch die von v. Baeyer und Villiger¹⁾ studirte Nopinensäure ihr Entstehen verdankt, und belegen es dementsprechend mit dem in der Ueberschrift stehenden Namen.

Nopinolglykol krystallisirt aus Aether in schönen Prismen, welche fächerartig angeordnet sind, und schmilzt bei 126–127°.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 64.51, H 9.67.

Gef. » 64.22, » 9.63.

Von den beiden bekannten Pinolglykolen unterscheidet es sich auch dadurch, dass der aus ihm gewonnene Essigester nicht krystallisirt und dass es mit concentrirter Schwefelsäure ähnliche Rothfärbung, wie Sobrerol, giebt, während die Pinolglykole von dieser Säure anfangs hellgelb und erst nach und nach schwach ziegelroth gefärbt werden. Der wichtigste Unterschied giebt sich jedoch erst bei der Oxydation mit Permanganat kund, da Nopinolglykol bei dieser Operation weder Essigsäure noch Terpenylsäure, dafür aber etwas Ameisensäure und ein nichtflüchtiges, syrupartiges, saures Product liefert. Dieser Syrup wurde, da er nicht zum Krystallisiren zu bringen war, nach v. Baeyer's Vorschrift²⁾ mit Salpetersäure behandelt und ergab dabei ein Gemenge fester Säuren, welches, wegen der geringen Menge, über die wir verfügten, nur unvollkommen getrennt werden konnte, aber dem Anscheine nach aus Terpenylsäure und Terebinsäure bestand. Aus dem Ausbleiben der Essigsäure ist zu ersehen, dass in diesem Glykol jedenfalls kein Methyl vorhanden ist. Wahrscheinlich kommt ihm und dem Pinol, aus welchem es entstanden, die nachfolgende Structur zu:



Schliesslich mag erwähnt sein, dass dieses Glykol in ganz untergeordneter Menge entsteht, sodass wir im Laufe der ganzen Untersuchung nicht volle 2 g zur Verfügung hatten.

Ueber die in Wasser unlöslichen Producte, welche aus dem Terpentinöl und unterchloriger Säure entstehen, wird ein anderes Mal mitgetheilt werden.

Warschau, 12. Juli 1899.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1923.

²⁾ Diese Berichte 29, 2789.

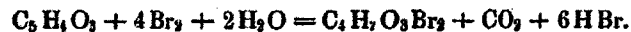
321. H. Simonis: Neue Darstellungsweise der Mucobrom- und Mucochlor-Säure.

(Eingegangen am 13. Juli; vorgetragen i. d. Sitzg. von Hrn. C. Liebermann.)

Vor Kurzem haben Bistrzycki und ich¹⁾ einige Versuche beschrieben, die das Verhalten der Mucobromsäure, $\begin{matrix} \text{CBr}-\text{CHO} \\ \text{CBr}-\text{COOH} \end{matrix}$ gegen Phenylhydrazin, Hydrazin und Hydroxylamin zum Gegenstand hatten, und welche die Untersuchungen von Liebermann und Bistrzycki über die Condensation aromatischer *o*-Aldehydsäuren mit Diaminen ergänzen sollten.

Die Mucobromsäure erwies sich bei diesen Versuchen als eine, obigen Säuren in ihrem Verhalten ähnliche, und auch sonst sehr reaktionsfähige Verbindung. Wenn sie bis jetzt noch wenig auf ihre Condensationsfähigkeit und ihren Werth als Ausgangsmaterial für Synthesen untersucht worden ist, so dürfte dies an ihrer Darstellung liegen, die bis jetzt umständlich und schwierig war.

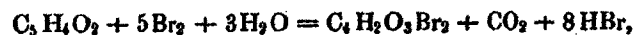
Das Verfahren von Schmelz und Beilstein²⁾ bzw. Jackson und Hill³⁾ beruht auf der Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Brenzschleimsäure, welche hierbei zu Kohlensäure, Bromwasserstoff und Mucobromsäure oxydirt wird:



Die Brenzschleimsäure selbst wird entweder durch Destillation der Schleimsäure oder besser nach Volhard⁴⁾ aus ihrem Aldehyd, dem Furfurol, durch Oxydation mittels Permanganat in alkalischer Lösung gewonnen. Das Verfahren ist zeitraubend und lässt sich im Laboratorium wegen der grossen Mengen Lösungsmittel nur in kleinem Maassstabe anwenden. Auch sind die Ausbeuten an wirklich reiner Substanz, wie sie zur Weiterverarbeitung auf Mucobromsäure verwendet werden kann, nur mässig (ca. 40 pCt. d. Th.). Bei nicht ganz reiner Säure vermindert sich die Ausbeute an Mucobromsäure bedeutend.

Es lag nahe, zu versuchen, ob nicht die Darstellung der Brenzschleimsäure umgangen und die Mucobromsäure direct durch Oxydation des Furfurols mit Brom erhalten werden könnte. In der That erwiesen sich diese Versuche als erfolgreich.

Statt 4 Mol.Gew. Brom sind natürlich mindestens 5 zu nehmen,



auch sind die Oxydationsbedingungen etwas zu verschärfen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 534.

²⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 3, 276.

³⁾ American chem. Journ. 3, 41.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 261, 379.

Vollständige Verharzung ist auch hier wie bei dem Brenzschleimsäureverfahren unter Umständen nicht ausgeschlossen, jedoch verläuft die Reaction glatt beim Innehalten folgender Bedingungen:

5 g Furfurol werden in einem langhalsigen Kölbchen mit 50 ccm Wasser übergossen und hierzu aus einem Tropftrichter 50 g Brom unter Vorsichtsmaassregeln ziemlich schnell zufließen gelassen. Die Flüssigkeit geräth hierbei in's Sieden und unter äusserst heftiger Reaction entweichen Brom- und Bromwasserstoff-Dämpfe aus dem Kolbenhals. Nun kocht man die rothe, klare Lösung mindestens 15 Minuten über freier Flamme und sorgt durch stetiges, vorsichtiges Eintropfen von Brom dafür, dass letzteres immer im Ueberschuss vorhanden ist. Ist die — noch immer klare — Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingekocht, so erstarrt sie beim Abkühlen zu einem weissen Krystallbrei von Mucobromsäure. Wenn das Furfurol frisch und hellgelb war, so ist das Rohproduct nach dem Trocknen auf Thon schon rein, anderenfalls ist es schwach gefärbt und wird zweckmässig aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Säure schmilzt dann bei 122—123°¹⁾). Durch Lösen in absolutem Aether und Versetzen mit über 70° siedendem Ligroin scheidet sie sich beim freiwilligen Verdunsten des Aethers in schönen, grossen, wasserklaren Krystallen ab, die nunmehr bei 125° schmelzen.

$C_4H_3O_2Br$. Ber. C 18.61, H 0.78, Br 62.00.
Gef. » 18.72, » 1.18, » 61.68.

Bei der krystallographischen Untersuchung fand ich Folgendes:

System: monoklin.

Habitus: rhombische Tafeln durch Vorherrschen von ∞P .

Beobachtete Flächen: ∞P und $0P$. Der Prismenwinkel $\infty P: \infty P = 112^\circ 11'$, die Neigung der Basis $0P: \infty P = 102^\circ 40'$.

$\angle \beta = 74^\circ 41'$. ($a:b = 0.697:1$).

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Aus 5 g Furfurol wurden erhalten 12 g Mucobromsäure.

Diese Methode ermöglicht es, mit grösster Leichtigkeit schnell grössere Mengen von Mucobromsäure darzustellen, und da das Furfurol ein ziemlich billiger Handelsartikel ist, ist die Säure hierdurch den Untersuchungen im weitesten Maassstabe erschlossen. Ueber einige Condensationen derselben gedenke ich in Kurzem berichten zu können.

Auch die Mucochlorssäure, $\begin{matrix} COI-COOH \\ CCI-CHO \end{matrix}$, lässt sich mittelst dieses vereinfachten Verfahrens aus Furfurol, roher Salzsäure und Braunstein²⁾ darstellen, indem man statt 4 Mol.-Gew. Braunstein

¹⁾ Nach Beilstein 120°, nach Pinner (diese Berichte 28, 1886) 122°.

²⁾ Vergl. Hill, American chem. Journ. 9, 160.

5 nimmt und zweckmässig auch während des Kochens noch kleine Portionen Superoxyd einträgt. Durch Ausäthern des Oxydationsgemisches erhält man die Säure in ziemlich reiner Form und guter Ausbeute. Durch Umkrystallisiren aus Aether und Ligroin, in der oben angegebenen Weise, kann sie in wasserklaren, grossen Prismen erhalten werden. Letztere schmelzen bei 127° ¹⁾.

$C_4H_2Cl_2O_2$. Ber. Cl 41.97. Gef. Cl 41.98.

Die Krystalle sind denen der Mucobromsäure äusserlich ähnlich und auch isomorph. Bei der Messung fand ich:

System: monoklin.

Beobachtete Flächen: ∞P und OP . Der Prismenwinkel $\infty P: \infty P = 107^{\circ} 52'$. Die Neigung der Basis $OP: \infty P = 104^{\circ} 40'$.

$\angle \beta = 71^{\circ} 41'$. $a:b = 0.771:1$.

Die entsprechende, noch unbekannte Mucojodsäure suche ich jetzt zu erhalten. Auch gedenke ich die Reactionen auf Derivate des Furfurols anzuwenden.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

322. Eduard Buchner und Rudolf Rapp: Alkoholische Gärung ohne Hefezellen.

[9. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Im Folgenden finden einige Detailfragen, die mit der zellenfreien Gärung zusammenhängen, Beantwortung²⁾.

Wird bei fractionirtem Auspressen zerriebener Hefe anfangs oder später der wirksamere Saft ausgequetscht?

Nach den Versuchsergebnissen besitzen die zuerst erhaltenen Partien viel geringere Gärkraft, wahrscheinlich da sie durch aussen an den Zellen haftendes Wasser verdünnt sind. 1200 g Münchner untergährige Bierhefe, bei 50 Atmosphären Druck entwässert, wurden mit dem gleichen Gewicht Quarzsand und $\frac{1}{6}$ des Gewichtes Kieselguhr in einer grossen Reibschale mit der Hand zerrieben und hierauf unter einem Druck von 60 kg auf 1 qcm 440 ccm Presssaft ausgepresst; die Gärkraftbestimmung erfolgte bei je einer Probe aus den ersten 50 ccm, dann aus den ccm 200—250, endlich aus den ccm 390—440. Hier-

¹⁾ Bisherige Angabe 125° .

²⁾ Bemerkte sei, dass I. Reynolds Green-Cambridge, welcher früher aus englischen Bierhofen keinen gärkräftigen Presssaft zu erhalten vermochte (s. diese Berichte 31, 1084), nunmehr auch zu positiven Ergebnissen gelangt ist (Annals of Botany 12 (1898), 491).

auf wurde der Presskuchen von Neuem unter einem Zusatz von 35 ccm Wasser zerdrückt und abermals 160 ccm ausgepresst (Gätkraft einer Probe s. No. 205). Es tauchte dann die Frage auf, ob nach Herstellung von 600 ccm Presssaft aus 1200 g Hefe der rückständige Presskuchen nur mehr wenig Zymase enthalte; zur Beantwortung wurde der Presskuchen von Neuem mit der Hand sorgfältig zerrieben und ohne Wasserzusatz hierauf nochmals ausgepresst; es resultirten noch 90 ccm Presssaft von besonders starker Gährwirkung (No. 206).

Tabelle XXXIII.

Je 20 ccm Saft + 8 g Saccharose + 0.2 ccm Toluol. 15—17°.

No.	Entnommen aus den Cubikcentimetern	lieferten Kohlendioxyd in g nach Stunden				
		18	42	66	90	138
202	1—50	0.09	0.20	0.26	—	—
203	200—250	0.34	0.56	0.82	—	—
204	330—440	0.35	0.63	0.95	—	—
205	441—600	0.27	0.63	0.98	—	—
206	601—690	0.51	1.12	1.56	1.81	1.98

Ist der Zymasevorrath der Hefezellen erschöpft nach Darstellung von 600 ccm Presssaft aus 1200 g Hefe?

Dieses Problem, durch Versuch 206 bereits angeschnitten, hielten wir einer ausführlichen Untersuchung werth. Der rückständige Presskuchen enthält darnach noch sehr erhebliche Mengen Zymase; unsere frühere gegentheilige Ansicht¹⁾ bedarf also der Berichtigung. Da die letzten Partien von ausgepresstem Saft sogar besonders starke Gätkraft bewiesen, entsteht die Vermuthung, dass möglicherweise nicht alle in den Hefezellen vorrätige Zymase sich im wässrigen Zellsaft gelöst befindet, sondern vielleicht ein Theil erst in Folge der Wasserzusätze beim Auspressen in Lösung geht. Die ersten 600 ccm Saft wurden aus 1200 g Hefe unter Zusatz von 35 ccm Wasser genau wie für Tabelle XXXIII beschrieben, hergestellt; dann folgte ein abermaliges gründliches Zerreiben des rückständigen Presskuchens ohne Wasserzusatz und weiteres Auspressen, was die ccm 601—685 lieferte (Versuche No. 208 und 209); hierauf wurde der Presskuchen nochmals, und zwar unter Zusatz von 30 ccm Wasser zerdrückt und ausgepresst; es resultirten die ccm 686—730 (No. 210), sodass im Ganzen aus 1200 g Hefe unter allmählichem Zusatz von 65 ccm Wasser 730 ccm Presssaft erhalten worden waren.

¹⁾ Diese Berichte #1, 569.

Tabelle XXXIV.

Je 20 ccm Saft + 8 g Saccharose + 0.2 ccm Toluol. 15—17°.

No.	Entnommen aus den Cubikcentimetern	lieferten Kohlendioxyd in g nach Stunden				
		16	42	64	88	112
207	1—600	0.25	0.67	0.99	—	—
208	601—685	0.38	0.89	1.27	1.52	1.63
209		0.37	0.90	1.25	1.51	1.63
210	686—730	0.39	0.96	1.38	1.65	1.77

Sind beim Filtriren von Presssaft durch Biscuitporzellan die ersten oder die späteren Filtrate wirksamer?

Beim Auffangen von Partien zu je 20 ccm ist eine ausserordentlich rasche Abnahme der Gährkraft bereits von der ersten zur zweiten Portion nachzuweisen, welche wahrscheinlich auf einer baldigen Verstopfung der Filterporen beruhen dürfte. Möglich bleibt, dass die verwendete Kerze zufällig besonders engporig war. Von dem Phänomen von Sirotinin¹⁾ liess sich nichts bemerken. Der Presssaft war vor dem Filtriren durch die Biscuitporzellankerze bereits durch eine solche aus Kieselgahr gegangen. Zur Controlle wurde auch die Gährkraft desselben Presssaftes vor dem Filtriren festgestellt (No. 215).

Tabelle XXXV.

Je 20 ccm Saft + 8 g Saccharose + 0.2 ccm Toluol. 16—17°.

No.	Cubikcentimeter	lieferten Kohlendioxyd in g nach Stunden				
		16	40	64	88	
					Kohlensäure- verdrängung	
				ohne	mit	
211	1—20	0.03	0.09	0.15	0.30	0.30
212	21—40	0.01	0.04	0.06	0.08	0.12
213	41—60	0.01	0.02	0.04	0.05	0.08
214	61—80	0.01	0.02	0.04	0.04	0.08
215	Controlle: Presssaft vor dem Filtriren	0.10	0.31	0.46	0.53	0.63

Welche Zuckerconcentration giebt die grösste Gährwirkung?

Für Rohrzucker sind bei Toluolzusatz und 23° Concentrationen von 15—30 pCt. nahezu gleich günstig²⁾; wie weit dieses Resultat

¹⁾ Diese Berichte 31, 209.

²⁾ Die von diesen etwas abweichenden Ergebnisse in Tabelle IV, diese Berichte 30, 2675, sind wahrscheinlich durch den Arsenitzusatz bedingt, der zu störenden Nebenwirkungen Anlass giebt

durch das gleichzeitige Spiel der verschiedenen Enzyme des Presssaftes, von Zymase, Invertase und proteolytischen Enzymen bedingt ist, für welche vielleicht verschiedene Optima gelten, lässt sich nicht beurtheilen. Für die Versuche kam im Vacuum eingedampfter und getrockneter Presssaft zur Verwendung, von welchem je 1 g in 7 ccm Wasser unter Zusatz von 0.07 ccm Toluol und der betreffenden Menge Rohrzucker in kleinen Erlenmeyer-Kölbehen von 50 ccm zur Lösung kamen; letztere wurden, um sie möglichst rasch auf die Versuchstemperatur zu bringen, in Wasser von der Temperatur des Thermostaten (23°) eingetaucht; die entweichende Kohlensäure musste durch etwa 1 ccm concentrirter Schwefelsäure und schliesslich durch ein Bunsen-Gummiventil streichen. Wir schlagen vor, als Gährkraft eines getrockneten Presssaftes die Gewichtsmenge Kohlendioxyd zu bezeichnen, welche 1 g desselben, gelöst in 7 ccm Wasser, bei Zusatz von 30 pCt. Rohrzucker (3.4 g) und 0.07 ccm Toluol unter Einhaltung obiger Versuchsanordnung und einer bestimmten Temperatur in 24 Stunden liefert; die Gährkraft für den getrockneten Presssaft der Versuche 221—226 ist demnach 0.30 (23°).

Tabelle XXXVI.

Je 1 g getrockneter Presssaft + 7 ccm Wasser + 0.07 ccm Toluol. 23°.

No.	Rohrzucker- zusatz in pCt.	lieferte Kohlendioxyd in g nach Stunden				nach 30 Stunden wurde auf 55° erhitzt und gleich- zeitig Luft durchgeleitet
		1 1/3	4	7	24	
216	9	0.03	0.09	0.13	0.16	0.20
217	12.5	0.03	0.13	0.14	0.22	0.27
218	16.6	0.03	0.07	0.11	0.32	0.43
219	22.2	0.02	0.06	0.11	0.30	0.42
220	27.1	0.02	0.06	0.10	0.27	0.41

No.	Rohrzucker- zusatz in pCt.	lieferte Kohlendioxyd in g nach Stunden			nach 72 Stunden wurde auf 55—60° erhitzt und gleich- zeitig Luft durchgeleitet
		8	24	48	
221	10	0.14	0.16	0.17	0.20
222	15	0.16	0.33	0.34	0.37
223	20	0.14	0.35	0.40	0.42
224	25	0.13	0.33	0.43	0.46
225	30	0.11	0.30	0.43	—
226	40	0.07	0.22	0.38	—

Wieviel Kohlendioxyd entwickelt Münchner Hefepresssaft ohne Zuckerzusatz?

Bierhefe enthält in gewissen Lebensperioden beträchtliche Mengen von Glykogen aufgespeichert; eine sehr starke Beeinflussung unserer Gährversuche in Folge Vergärung von vorräthigem Glykogen durch die Zymase des Presssaftes war jedoch nicht zu befürchten, da die ausschliesslich verwendete Münchner Abfallbierhefe nach den Beobachtungen von H. Will¹⁾ nur geringe Mengen jenes Kohlenhydrates enthält. Drei von einander unabhängige Versuche haben als Maximum der Kohlendioxydentwicklung aus 20 ccm vorher nicht evacuirtem Presssaft ohne Zuckerzusatz nach 40 Stunden 0.06 g, nach 88 Stunden 0.1 g ergeben. Aehnliche Zahlen lieferten die früheren, hier auch vergleichbaren Versuche 141, 144, 152, 158.

Tabelle XXXVII.

1 pCt. Toluol, ohne Zuckerzusatz.

No.	Datum	Menge des Presssaftes	Temp.	lieferten Kohlendioxyd in g nach Stunden				
				16	40	64	88	
							Kohlendioxydverdrängung	
		ohne	mit					
227	31. V. 98	20 ccm	14 ^o	0.03	0.04	0.04	0.04	0.08
228	"	"	"	0.05	0.06	0.06	0.06	—
229	2. VI. 98	"	"	0.03	0.04	0.04	0.04	0.08
230	26. V. 99	40 ccm	17 ^o	0.07	0.10	0.10	0.10	0.18
231	"	"	"	0.06	0.09	0.10	0.11	—

Wird Stärke und Dextrin von Presssaft vergohren?

Eine geringe Gährwirkung gegenüber Stärke ist bereits früher constatirt²⁾; die neuen Versuche, bei erhöhter Temperatur angestellt, haben auch nicht mehr Kohlensäure geliefert. Es mangelt demnach der untergährigen Bierhefe ein diastatisch wirkendes Enzym in ausreichender Menge; auf die Anwesenheit von Spuren eines solchen wird wohl die beobachtete minimale Kohlendioxydentwicklung zurückzuführen sein, welche nur sehr wenig grösser ist, als die ohne jeden Kohlenhydratzusatz im Presssaft für gewöhnlich auftretende (s. Tabelle XXXVII). Sog. lösliche Stärke und Dextrine verschiedener Herkunft werden durch Presssaft zum Theil ziemlich lebhaft vergohren.

¹⁾ Zeitachr. ges. Brauwesen 21 (1898), 291.

²⁾ Diese Berichte 31, 1091.

Tabelle XXXVIII.

Bei No. 235-242 je 20 cem Presssaft + 0.2 cem Toluol; bei No. 232-234 je 1 g Stärke verkleistert mit 18 cem Wasser und darin aufgelöst 2.8 g getrockneter Presssaft + 0.2 cem Toluol.

No.		Menge des Kohlenhydrats	Temp.	lieferten Kohlendioxyd in g nach Stunden				
				16	40	64	88	
							Kohlendioxydverdrängung	
				ohne	mit			
232	Kartoffelstärke . .	1 g	22°	0.04	0.08	0.10	—	—
233	"	"	"	0.04	0.09	0.11	—	—
234	"	"	35°	0.09	0.10	—	—	—
235	Lösl. Stärke (Wroblewski ¹⁾)	3 g	15°	0.08	0.13	0.13	—	—
236	Lösl. Stärke (Syniewski ²⁾)	4 g	14°	0.13	0.23	0.28	0.29	—
237	Dextrin (purum)	"	"	0.28	0.47	0.57	0.65	0.69
238	"	"	"	0.29	0.47	0.57	0.65	—
239	" (Witte)	"	"	0.32	0.55	0.72	0.86	0.98
240	"	"	"	0.34	0.57	0.75	0.89	—
241	" (Kahlbaum)	8 g	16°	0.13	0.30	—	—	—
242	" (Kahlbaum)	"	"	0.13	0.30	—	—	—

Vergährt lebende Bierhefe Glucose oder Fructose schneller?

Trauben- und Frucht-Zucker werden durch Hefepresssaft gleich schnell vergohren³⁾; hierin schien ein gewisser Gegensatz zum Verhalten von lebender Hefe zu bestehen, denn letztere sollte nach mehreren Autoren Glucose rascher als Fructose vergähren⁴⁾. Zur Klarstellung haben wir frische Münchener untergährige Bierhefe unter denselben Bedingungen einerseits auf Trauben-, andererseits auf Frucht-Zucker einwirken lassen und nahezu gleiche Kohlendioxydzahlen erhalten⁵⁾. Die gegentheiligen Ergebnisse anderer Forscher mögen ihren Grund zum Theil darin haben, dass dabei Gemenge der beiden Kohlenhydrate gleichzeitig mit Hefe in Berührung gebracht wurden, wobei dann Glucose (vielleicht wegen ihrer labileren chemischen

¹⁾ Diese Berichte 80, 2108.

²⁾ Diese Berichte 80, 2415.

³⁾ Diese Berichte 81, 1091.

⁴⁾ Vgl. z. B. die Angaben von Duclaux, Ann. Pasteur 11 (1897), 349; ferner Prior, Ed. Kayser.

⁵⁾ Dieses Resultat wurde von Emil Fischer im mündlichen Gespräch vorausgesagt.

Natur) zuerst verschwand¹⁾, oder sie sind auf die besondere Natur der verwendeten Heferasen zurückzuführen.

Tabelle XXXIX.

Je 0.5 g lebende Hefe + 2 g Kohlenhydrat + 18 ccm von Meissl's Nährsalzlösung. 15–17°.

No.	Kohlenhydrat	Lieferten Kohlendioxyd in g nach Stunden					64 mit Kohlensäure- verdrängung
		5	16	24	40	48	
243	Glucose . . .	0.07	—	0.44	—	0.74	—
244	Fructose . . .	0.06	—	0.41	—	0.69	—
245	Glucose . . .	—	0.43	0.67	0.80	—	0.89
246	Fructose . . .	—	0.41	0.61	0.78	—	0.89

Unregelmässige Wirkung von Arsenitzusatz.

Durch 2 pCt. Kaliummetarsenit wird die zellenfreie Gärung für gewöhnlich nicht gehemmt, sofort aber bei Verdünnung des Presssaftes mit einem Volum Wasser, bei Anwendung von Presssaft aus länger gelagerter Hefe und bei über 35° eingetrocknetem Presssaft²⁾. Wir glauben, diese verschiedenen Beobachtungen nun auf die gleiche Ursache zurückführen zu können.

Während durch Verdünnen des Presssaftes mit einem Volum Wasser die Gärkraft nicht wesentlich herabgesetzt wird (Versuche 247–250), sinkt dieselbe bei gleichzeitigem Zusatz von 2 pCt. Kaliummetarsenit fast auf Null (No. 251, 252); wird dagegen nur 1 pCt. Arsenit zugegeben, so ist wieder die Abnahme der Gärwirkung keine sehr starke (No. 253–255). Die Erhaltung der Gärkraft hängt demnach bei Arsenitzusatz von dem quantitativen Verhältniss zwischen Presssaftstoffen und Arsenit ab. Voraussichtlich mussten es die Eiweisskörper des Presssaftes sein, welche die Zymase durch eine Art von Schutzwirkung gegen den schädlichen Einfluss des Arsenits schützen; in der That haben zwei ausführliche Versuchsreihen (No. 256–262, 263–270) gezeigt, dass es einen grossen Unterschied bedingt, ob der Presssaft mit Wasser verdünnt wird oder mit Hefepresssaft, welcher durch kurzes Erhitzen gäbrunwirksam gemacht wurde, oder mit Blutserum; in beiden letzteren Fällen wirken 2 pCt. Arsenit viel weniger schädigend (Hühnereiweisslösung ist dagegen werthlos).

Man wird wohl annehmen müssen, dass die schädliche Wirkung des Arsenits auf die Zymase in einer Art von chemischer Bindung

¹⁾ Z. B. O. Reinke, Wochenschr. f. Branerei 8 (1891), 813.

²⁾ Diese Berichte 81, 1089, 1582.

besteht¹⁾, dass aber bei Gegenwart von geeigneten Eiweisskörpern das Arsenit zuerst mit diesen in Reaction tritt und die Zymase verschont. Presssaft aus länger gelagerter Hefe scheint solche Eiweisskörper nicht mehr zu enthalten, vielleicht in Folge der Anwesenheit von proteolytischen Enzymen; ebenso dürften diese geeigneten Eiweisskörper beim Eindampfen des Presssaftes zur Trockne über 35° verändert werden; in beiden Fällen tritt daher die Giftwirkung des Arsenits schroff hervor.

Tabelle XL.
Verdünnungsversuchs. 15-17°.

No.	Presssaft	verdünnt mit	Rohrzucker	Anti-septicum	Kohlendioxyd in g nach Stunden			
					16	40	64	
							ohne	mit
ccm	ccm	g	pCt.					
247	20	—	8	—	0.87	0.83	1.01	1.10
248	20	—	8	—	0.89	0.85	1.04	—
249	20	20 Wasser	16	—	0.27	0.60	0.64	0.71
250	20	20 Wasser	16	—	0.28	0.61	0.65	—
251	10	—	4	2 As	0.66	0.75	—	—
252	10	10 Wasser	8	2 As	0	0	0	0.01
253	10	—	4	2 As	0.45	0.48	0.50	0.52
254	10	10 Wasser	8	1 As	0.35	0.36	0.37	0.45
255	10	10 Wasser	8	1 As	0.32	0.35	0.36	—
256	20	—	8	1 Toluol	0.30	0.74	1.01	—
257	20	20 Wasser	16	1 »	0.22	0.59	0.72	—
258	20	20 f. P. ²⁾	16	1 »	0.31	0.67	0.77	—
259	20	20 Wasser	16	2 As	0.07	0.12	0.14	—
260	20	20 E. L. ³⁾	16	2 As	0.11	0.16	0.18	—
261	20	20 f. P. ²⁾	16	2 As	0.73	0.85	0.86	—
262	20	20 i. B. ⁴⁾	16	2 As	0.36	0.54	0.55	—
263	20	—	8	1 Toluol	0.24	0.64	0.91	—
264	20	20 Wasser	16	1 »	0.16	0.49	0.67	—
265	20	20 f. P. ²⁾	16	1 »	0.37	0.90	1.27	—
266	20	20 Wasser	16	2 As	0.03	0.06	0.08	—
267	20	20 f. P. ²⁾	16	2 As	1.22	1.41	1.41	—
268	20	20 a. P. ⁵⁾	16	2 As	0.93	1.00	1.00	—
269	20	20 i. B. ⁴⁾	16	2 As	0.64	0.96	0.98	—
270	20	20 a. B. ⁶⁾	16	2 As	0.72	0.98	0.94	—

¹⁾ Diese Berichte 82, 132.

²⁾ f. P. = frischer, 10 Minuten auf 50-55° erhitzter Hefepresssaft, bis die Gährwirkung auf Rohrzucker verschwunden ist.

³⁾ E. L. = Hühnereweisslösung von 12 pCt.

⁴⁾ i. B. = inactives Blutserum (10 Minuten auf 60° erwärmt).

⁵⁾ a. P. = alter, durch Stehen unwirksam gewordener Hefepresssaft.

⁶⁾ a. B. = actives Blutserum.

Auch Zuckerzusatz übt eine ähnliche Schutzwirkung aus; es zeigte sich, dass 2 pCt. Kaliummetarsenit den Presssaft vollständig unwirksam machen, sobald man den Zuckerzusatz 2 Stdn. verzögert; bei gleichzeitigem Zusatz von Zucker und Arsenit tritt dagegen lebhaftere Gährung ein. Auch hier ist wohl eine Art Bindung zwischen Zucker und Arsenit anzunehmen, wodurch letzteres gehindert wird, sich auf die Zymase zu stürzen.

Aus den Versuchen 274—277 ergibt sich ferner, dass Glucose durch Presssaft bei Arsenitzusatz vergährbar ist, während früher¹⁾ immer das Gegentheil beobachtet wurde; wir sind geneigt, diesen Unterschied auf eine etwas geänderte Qualität des Hefepresssaftes zurückzuführen, zu welchem die Hefe jetzt ausschliesslich mittels der Handzerreibungsvorrichtung zerrieben wird.

Diese Versuche verdienen vielleicht insofern Interesse, als sie zeigen, welche mannigfachen Gift- und Schutz-Wirkungen schon für einfache Enzyme bestehen; wie sehr viel complicirtere derartige Vorgänge mögen sich erst bei lebenden Organismen, im Thierkörper abspielen!

Tabelle XLI.

Zucker als Schutz gegen Arsenitwirkung.

20 ccm Saft + 8 g *d*-Glucose (nur bei No. 271 statt dessen 8 g Saccharose) + 2 pCt. Kaliummetarsenit; bei No. 274 wurde der Zucker in dem Saft gelöst und hernach das Arsenit zugegeben; bei allen übrigen wurde zuerst der Saft mit der Arsenitlösung vermengt, hierauf 0—4 Stunden in den Eisschrank gestellt und sodann erst der Zucker hinzugefügt. Zimmertemperatur.

No.	Vom Mischen von Saft und Arsenit bis zum Zufügen des Zuckers verfllossene Zeit	Kohlendioxyd in g nach Stunden		
		16	40	64
271	4 Stunden	0	0	0
272	4 »	0	0	0
273	20 ccm Saft + 8 g Glucose + 1 pCt. Toluol zur Controlle	0.28	0.72	1.04
274	Glucose vor Arsenit zugesetzt	1.20	1.24	—
275	Glucose sogleich nach Arsenit zugesetzt	1.19	1.22	—
276	» 20 Minuten » » »	0.62	0.83	—
277	» 1 Stunde » » »	0.26	0.56	—
278	» 2 Stunden » » »	0	0	—

Berlin und München, den 12. Juli 1899.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1039.

323. C. Liebermann und S. Schlossberg: Ueber Meldola und Hughes' Bromindonderivate.

(Eingeg. am 18. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

[II. Mittheilung.]

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir gezeigt:

1. Dass das von Meldola und Hughes²⁾ beschriebene »Perinaphtochinon« keineswegs ein Naphtochinon, sondern ein Binaphtochinon ist.

2. Dass die bei der Oxydation des Dibrom- α -naphtols nach Meldola und Hughes als Hauptproduct entstehende Substanz zwar alle von diesen Autoren ihr zugeschriebenen Eigenschaften besitzt, dass sie sich aber nach unsern Versuchen und Analysen stets als Monobromnaphtochinon, $C_{10}H_7BrO$, und nie als Bromindon, C_9H_5BrO erwies, wofür sie Meldola und Hughes mit dem nachträglichen Hinweis³⁾ ausgeben, dass sie bisweilen kleine Mengen Bromnaphtochinon enthalte.

Unsere damalige Abhandlung schlossen wir damit, dass wir trotz unseres gegentheiligen Befundes vor der Hand nicht bestreiten wollten, dass möglicherweise doch unter abweichenden Versuchsbedingungen Meldola und Hughes Bromindon erhalten haben könnten; dass wir uns aber hierüber wie über die von Meldola und Hughes aus ihrem Bromindon dargestellten Derivate weitere Untersuchungen vorbehielten.

Kurz nach unserer Mittheilung hat Hr. Meldola⁴⁾ eine Notiz in den Berichten veröffentlicht, in der er unsere Widerlegung seiner und Hughes' Arbeit als vollständig richtig anerkennt. Auch sei er selbst durch eigene Arbeiten zu denselben Resultaten wie wir gekommen, deren Veröffentlichung nur zufällig — allerdings 9 Jahre nach der unrichtigen Arbeit — so verzögert worden sei, dass wir ihm durch unsere Publication zuvorgekommen seien. Die Unrichtigkeit seiner und Hughes' früheren Analysenresultate erklärt Meldola nicht, dagegen ist er der Ansicht, dass bei der Entstehung des Bromindons aus Dibrom- α -naphtol in seiner und Hughes' früherer Arbeit besondere Bedingungen eingehalten worden sein müssten, die wieder aufzufinden ihm noch nicht möglich war. Er habe seit 1890 zahlreiche Versuche in dieser Richtung angestellt, jedoch immer nur Bromnaphtochinon erhalten.

Wir haben nun die Frage zu lösen versucht, ob Meldola und Hughes, bei ihrer Arbeit im Jahre 1890, überhaupt Bromindon in

¹⁾ Diese Berichte 32, 546.

²⁾ Chem. Soc. Journ. N. S. Bd. 57, 333, 631, 808.

³⁾ Ebendasselbst S. 631. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 868.

Händen gehabt hätten. Diese Frage müssen wir jetzt dahin beantworten, dass dies nicht der Fall war, sondern dass auch die 1890 von Meldola und Hughes erhaltene Verbindung kein Bromindon, sondern Monobromnaphtochinon gewesen ist.

Von ihrem Bromindon haben nämlich 1890 Meldola und Hughes eine Anzahl wohldefinirter und krystallisirter Abkömmlinge — ein Anilid, ein Bromoxyindon, ein Naphtylamid und ein Benzylamid — beschrieben und analysirt. Wenn diese Verbindungen in gleicher Weise auch aus unserem Bromnaphtochinon entstanden, und sich auch mit analogen Verbindungen aus andern Naphtochinonderivaten als identisch erweisen liessen, so fällt jeder Grund, sie vom Indon abzuleiten, fort. Dann müssten aber ferner auch die Analysen darüber entscheiden, ob es sich um Indon- oder Naphtochinon-Derivate handle, da deren berechneter Procentgehalt wenigstens für einzelne Elemente recht beträchtliche (z. B. im Bromgehalt um $2\frac{1}{2}$ — 4 pCt.) Unterschiede ergibt. Freilich blieben dann die Analysenzahlen von Meldola und Hughes zum Theil unverständlich.

Von den Derivaten haben Meldola und Hughes am ausführlichsten und ganz genau das sehr charakteristische »Bromindonanilid« und das »Bromoxyindon« beschrieben. Wir konnten feststellen, dass ihre diesbezügliche Beschreibung Wort für Wort auf unsere Verbindungen aus Monobromnaphtochinon passt. Ausserdem sind diese Verbindungen, wie auch der directe Vergleich mit von Hrn. cand. chem. H. Ihlder freundlichst für uns aus Dibrom- α -naphtochinon dargestellten Präparaten zeigte, identisch mit den schon lange bekannten, aus Dibrom- α -naphtochinon, und es bleibt schwer verständlich, wie die Identität des Anilids Meldola und Hughes entgehen konnte, da sie in einer ihrer Arbeiten für einen andern Vergleich das Anilid aus Dibromnaphtochinon selbst darstellten. Ferner stimmen unsere Analysen in allen Fällen ganz scharf auf die Naphtochinonderivate, d. h. auf Bromnaphtochinonanilid, statt auf Bromindonanilid und auf Bromoxynaphtochinon, statt auf Bromoxyindon. Dasselbe gilt auch noch in jeder Hinsicht für das (ρ)-Naphtylaminderivat, nur dass dasselbe vom Dibromnaphtochinon aus bisher noch nicht bekannt war, und erst vergleichshalber von Hrn. Ihlder dargestellt worden ist.

Schwieriger ist die Entscheidung betreffs der Benzylamidverbindung. Hier erhielten wir zwar auch ein schön krystallisirtes Benzylamid, auf das die Beschreibung von Meldola und Hughes sehr gut passt. Aber unsere Verbindung erwies sich als bromfrei, während Meldola und Hughes 25 pCt. Brom in ihrer Verbindung fanden. Die starke Base Benzylamin wirkt nämlich auf Monobromnaphtochinon ganz anders ein als die schwachen Basen Anilin und β -Naphtylamin. Während die letzteren das Brom nicht herausnehmen, sondern für den benachbarten Wasserstoff in das Monobromnaphtochinon eintreten,

ersetzt der Benzylaminrest das Bromatom. Dagegen konnte Hr. Ihlder aus Dibromnaphtochinon ein Monobromnaphtochinonbenzylamid darstellen, welches aber in den Eigenschaften mit der Verbindung von Meldola und Hughes nicht übereinstimmt. Da ein Monobromindon bis jetzt nicht bekannt ist, war Hr. cand. F. Wiedermann so freundlich, für uns Benzylamin auf Dibromindon einwirken zu lassen. Man erhält so ein Bromindonbenzylamid, welches noch leidlich zu den wenigen von Meldola und Hughes für ihre Verbindung angegebenen Eigenschaften stimmen würde. Bei der grossen Aehnlichkeit derartiger Verbindungen dürfte diese theilweise Uebereinstimmung aber rein zufällig sein.

Die Ursache für Meldola und Hughes' abweichende Analysenzahlen der obigen Verbindungen haben wir nicht auffinden können. Die Stickstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen bleiben allerdings bei der Aehnlichkeit der Formel für die Frage ausser Betracht, und die Abweichungen im Kohlenstoffgehalt liessen sich wohl auch noch aus nicht ganz reinen Substanzen herleiten; im Bromgehalt sind die Abweichungen hierfür aber doch zu bedeutend.

Ebenso wie das Monobromindon sind daher die Indonderivate von Meldola und Hughes aus der Indonlitteratur zu streichen und soweit dies nicht bereits der Fall, unter die Naphtochinonabkömmlinge einzureihen. Dieses Resultat hat aber ein über die Frage der Rubricirung hinausgehendes Interesse. Es führt zu dem Schluss, dass der Naphtalinkern denn doch eine weit geringere Tendenz zum Uebergang in den Indonkern besitzt, als man zum Theil mit auf Grund der widerlegten Arbeit von Meldola und Hughes bisher angenommen hat.

Das von uns aus der Oxydation des Dibromnaphtols erhaltene Monobromnaphtochinon erwies sich in dem Reinheitszustand, in dem es für die folgenden Versuche verwendet wurde, als eine ganz einheitliche Substanz. Der Schmelzpunkt, der bei 129—130° lag, variirte dann in den einzelnen auf einander folgenden Krystallisationen nur noch um nicht mehr als 1—2 Grade, die einzelnen Anschüsse hatten die gleiche Zusammensetzung.

I. Anschuss: 0.2016 g Sbst.: 0.3718 g CO₂, 0.0412 g H₂O.
0.1682 g Sbst.: 0.1840 g AgBr.

II. Anschuss: 0.2182 g Sbst.: 0.1784 g AgBr.

C₁₀H₅BrO₂. Ber. C 50.63, H 2.11, Br 33.75.
Gef. » 50.29, » 2.27, » 33.90, 33.81.

Die Ausbeute an Dibromnaphtochinon vom Schmp. 216—218° beim weiteren Bromiren der Verbindung betrug 94 pCt. der Theorie. Auch diese Verbindung war vollständig einheitlich:

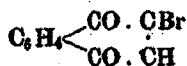
I. Anschuss: 0.2165 g Sbst.: 0.2550 g AgBr.

II. Anschuss: 0.2150 g Sbst.: 0.2521 g AgBr.

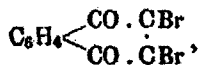
III. Anschuss: 0.1405 g Sbst.: 0.1676 g AgBr.

$C_{10}H_7Br_2O_2$. Ber. Br 50.60. Gef. Br 50.12, 49.87, 50.74¹⁾.

Ueber die Constitution unseres Brom- α -naphthochinons haben wir uns in der vorigen Abhandlung nicht eingehender geäußert, da sie durch seinen schon von Meldola und Hughes constatirten Uebergang in das 2,3-Dibrom- α -naphthochinon so gut wie gegeben ist. Wir haben es aber jetzt, im Lauf der oben skizzirten Versuche, noch genau mit dem Brom- α -naphthochinon von Zincke und Schmidt²⁾ identifizirt, welches diese aus Naphthochinondibromid erhielten, und für das sie die gleiche Umwandlung in Dibromnaphthochinon, Bromnaphthochinonanilid und Bromoxynaphthochinon angeben, welche wir hier durchgeführt haben. Aus dem nach Zincke und Schmidt dargestellten Monobromnaphthochinon haben wir auch noch das Naphtylamid und das Benzylamid dargestellt und mit den entsprechenden Verbindungen aus unserem Bromnaphthochinon identisch befunden. Unserem Bromnaphthochinon kommt also die Formel:



zu. Bei dieser Gelegenheit möchten wir nicht unterlassen, auf ein eigenthümliches, theoretisch unerwartetes Verhalten dieser Verbindung sowohl als des zugehörigen Dibrom- α -naphthochinons,



hinzuweisen. Obwohl in letzterem beide Bromatome theoretisch denselben chemischen Werth haben sollten, tauscht sich doch nur das eine besonders leicht gegen aromatische Amine, und in der ungeheuren Anzahl der von dem Einen von uns beschriebenen³⁾ und noch zu beschreibenden »Malonesterreactionen« gegen die entsprechenden Reste aus⁴⁾. Man könnte annehmen, dass durch den Eintritt dieser Reste das zweite Bromatom erst unbeweglich geworden ist. Diese Erklärung ist aber unzulässig, da das eine Bromatom in dem obigen Monobromnaphthochinon, ebenso und zwar so unbeweglich ist, dass es sich mit aromatischen Aminen nicht umsetzt, sondern dies dem benachbarten Kernwasserstoff überlässt, der sich bei der Reaction von verdünntem Alkali unter Bildung von Bromoxynaphthochinon⁵⁾ sogar zu Hydroxyl

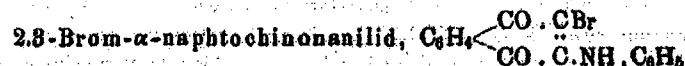
¹⁾ Einige der obigen Bestimmungen hat Hr. cand. H. Hirsch für uns ausgeführt.

²⁾ Diese Berichte 27, 2758. ³⁾ Diese Berichte 32, 260 u. 916.

⁴⁾ Dasselbe gilt für das 2,3-Dichlor- α -naphthochinon.

⁵⁾ Zincke und Schmidt (l. c.).

oxydirt. Bei der Gleichheit der beiden Stellungen 2 und 3 lässt sich eine Erklärung für dieses Verhalten wohl nur so geben, dass lediglich die Summe und Stellung der beiden Bromatome und Ketosauerstoffe hinsicht, den Zustand hervorzurufen, welcher dem einen Bromatom die ungemein leichte Reactionsfähigkeit erteilt.



Diese Verbindung entsteht in ganz gleicher Weise sowohl aus unserem als aus Zincke und Schmidt's Monobromnaphtochinon und aus Dibromnaphtochinon (218^o), aus welchem Miller¹⁾ sie zuerst dargestellt hat. Das »Bromindonanilid« von Meldola und Hughes ist nichts Anderes als diese Verbindung. Entsprechend Meldola und Hughes' ausführlicher Schilderung ihrer Verbindung, der wir kaum etwas hinzuzufügen haben, bildet sie glänzende, rothe Nadeln, die bei 190^o — richtiger 194^o — schmelzen und sich mit vorübergehend violetter Farbe in heissem, verdünntem, wässrigem Alkali lösen²⁾. Beim Kochen verschwindet die Farbe unter Auftreten des Geruchs nach Phenylisocyanid und es bildet sich Bromoxynaphtochinon (Meldola und Hughes' »Bromoxyindon«). — Von dem Bromindonanilid von Roser und Haseloff haben Meldola und Hughes ihr Anilid bereits für verschieden erklärt.

Unser Bromnaphtochinonanilid ergab uns folgende Zahlen:

0.2437 g Sbst.: 0.5969 g CO₂, 0.0895 g H₂O.

0.1927 g Sbst.: 0.1091 g AgBr.

0.1525 g Sbst.: 0.0846 g AgBr.

C₁₆H₁₀NO₂Br. Ber. C 58.53, H 3.04, Br 24.39.

Gef. » 58.84, » 3.17, » 24.09, 23.60.

Dagegen berechnet sich für ein Indonderivat

C₁₂H₁₀NOBr. Ber. C 60.00, H 3.33, Br 26.66, N 4.66.

Meldola und Hughes fanden im } » 59.68, » 3.31, » 26.80, » 4.58.
Durchschnitt je zweier Analysen



Da der Uebergang des Anilids in diese Verbindung, sowie das Bromoxynaphtochinon selbst gut charakterisirt sind, wurde auch diese Verbindung genau untersucht. Dies schien uns um so angezeigter, als der bei ihrer Bildung aus dem Anilid auftretende Isocyanidgeruch die Möglichkeit der Abspaltung eines Kohlenstoffatoms und eines dadurch

¹⁾ Diese Berichte 17, Ref. 355.

²⁾ Sehr schön charakteristisch und haltbar wird diese violette Farbreaction, wenn man die kalte alkoholische Lösung des Bromnaphtochinonanilids mit etwas alkoholischem Alkali versetzt.

bewirkten Uebergangs des Naphtochinonderivats in ein Indonproduct näher legt. Bei der Darstellung aus unserem Anilid verfahren wir ganz nach Meldola und Hughes' detaillirten Angaben und bestätigten alle von ihnen angegebenen Einzelheiten. Zur Erzielung einer guten Ausbeute wendet man zweckmässig starkes wässriges Kali (2—3 Vol. Wasser auf 1 Vol. analytischer Kalilauge (3:5)) an und kocht nur ganz kurz auf, bis die Farbe der Lösung schön braun geworden ist, kühlt sofort ab und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. 1 g Anilid gab über 0.7 g der Oxyverbindung oder mehr als 90 pCt. der Theorie¹⁾.

Man krystallisirt die Verbindung um, indem man sie in einer sehr geringen Menge Alkohol heiss löst, viel Wasser zusetzt und mit Blutkohle kocht. Dem Filtrat setzt man zweckmässig einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt etwas höher, als ihn Meldola und Hughes für ihre Verbindung angeben, nämlich statt bei 191—192° bei 196—197°. Letzteres stimmt mit der Schmelzpunktsangabe von Merz und Diehl²⁾ sowie Zincke für Bromoxynaphtochinon überein.

Wir fanden:

0.2134 g Sbst.: 0.3811 g CO₂, 0.0472 g H₂O.

0.1769 g Sbst.: 0.1305 g AgBr.

C₁₀H₅BrO₃. Ber. C 47.43, H 1.97, Br 31.62.

Gef. » 47.52, » 2.38, » 31.39.

während Meldola und Hughes' Formel C₉H₅BrO₃ verlangt:

C 48.00, H 2.22, Br 35.55

und sie auch die dementsprechenden Zahlen fanden.

Da Meldola und Hughes auch das Baryumsalz ihrer Verbindung dargestellt und analysirt haben, haben wir dies in gleicher Weise mit unserer — durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat gewonnenen — Verbindung gethan. Den Angaben ganz entsprechend, krystallisirt das Baryumsalz in prächtigen, orangefarbenen, in der Kälte schwer löslichen, wasserhaltigen Nadeln, von denen das heisse Filtrat beim Abkühlen ganz erstarrt. Meldola und Hughes versuchten, aus ihrem Salz das Krystallwasser bei 140—150° auszutreiben, gelangten aber nur von einem Salz mit angeblich 7 Mol. zu einem solchen mit 5 Mol. Wasser.

Das beim Trocknen roth werdende Salz ist äusserst hygroskopisch und muss in geschlossenen Gefässen gewogen werden; an der Luft zieht es schnell wieder Krystallwasser an und färbt sich wieder gelb. Beim Trocknen auf 185° konnten wir noch keine tiefergehende Zer-

¹⁾ Hieraus ergibt sich, dass die Isonitrilabspaltung lediglich von einer Nebenreaction herrührt.

²⁾ Diese Berichte 11, 1067.

setzung bemerken, bei 200° schien aber eine solche einzutreten. Wir fanden es zweckmässig, die Substanz bei 160—165° bis zur Gewichtskonstanz (ca. 20 Stunden) zu trocknen:

Lufttrocken enthält das Salz, dessen Krystallwassergehalt anderwärtig bisher nicht bestimmt war, 4 Mol. Wasser.

0.1996 g lufttr. Salz: 0.0652 g BaSO₄.

0.1222 g lufttr. Salz: 0.0134 g H₂O.

0.1036 g entwässertes Salz: 0.0375 g BaSO₄.

(C₁₀H₄BrO₂)₂Ba + 4 Mol. H₂O.

Ber. lufttr. Ba 19.26, H₂O 10.09; wasserfrei Ba 21.42.

Gef. " " 19.23, " 10.99; " " 21.30.

Genau dieselben Zahlen fand Hr. Ihder für aus Dibromnaphtochinon dargestelltes Bromoxynaphtochinonbaryum.

0.2856 g lufttr. Salz: 0.0936 g BaSO₄.

0.4694 g lufttr. Salz: 0.0529 g H₂O.

0.2891 g entwässertes Salz: 0.0865 g BaSO₄.

Ber. lufttr. Ba 19.26, H₂O 10.09; wasserfrei Ba 21.42.

Gef. " " 19.29, " 10.99; " " 21.30.

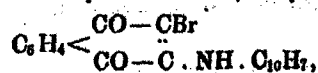
Die Angaben von Merz und Diehl, dass das durch Chlorbaryum gefüllte Baryumsalz wasserfrei ist, konnten wir nicht bestätigen.

Dass dies Bromoxynaphtochinon bei der Oxydation Phtalsäure liefert, ist zwar schon mehrfach¹⁾ angegeben; bei der Wichtigkeit dieser Substanz für zahlreichestellungsfragen in der Naphtalinreihe schien es uns aber zweckmässig, die Phtalsäure daraus, um jede Verwechslung mit den Oxyphtalsäuren unmöglich zu machen, sogar zu analysiren. Mit kaltem Permanganat giebt das Bromoxynaphtochinon wohl nahezu quantitativ Phtalsäure, denn nach zweimaligem Umsublimiren wurden noch 66 pCt. der theoretischen Menge an analysereinen Phtalsäureanhydrid von den bekannten Eigenschaften erhalten:

0.1676 g Sbst.: 0.3940 g CO₂, 0.0431 g H₂O.

C₈H₄O₃. Ber. C 64.86, H 2.70. Gef. C 64.44, H 2.85.

2.3. Brom- α -naphtochinon- β -naphtylamid,



Eigenschaften wie bei Meldola, nur stieg der Schmelzpunkt, den Meldola und Hughes, mit ausdrücklicher Reserve wegen Dunkelns und Sinterns der Substanz, bei 151° angeben, wo auch wir ihn bei roherer Substanz beobachteten, nach mehrfachem Umkrystallisiren

¹⁾ O. Miller, Jahresber. 1885, 1670.

bis gegen 128°, doch bleibt er schwer zu sehen. Dieselben Eigenschaften zeigte die von Hrn. Ihlder vom Dibrom- α -naphtochinon aus dargestellte Substanz.

Unsere Analysen ergaben:

0.1743 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

0.1570 g Sbst.: 0.0753 g AgBr.

0.1424 g Sbst.: 0.0700 g AgBr.

C₂₀H₁₂BrNO₂. Ber. C 68.49, H 3.17, Br 21.16.

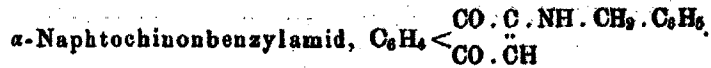
Gef. » 68.62, » 3.45, » 20.46, 20.85.

Meldola und Hughes' Formel verlangt C 65.14 pCt. und 22.85 pCt. Brom; sie haben aber nur den Stickstoff bestimmt.

Dieselben Zahlen erhielt Herr Ihlder für die Vergleichsverbindung.

Gef. C 63.42, H 3.64, Br 20.85.

Dagegen ergab Dibromindon ein ganz verschiedenes β -Naphtylamid.



Die Verbindung aus unserem Monobromnaphtochinon bildet schön glänzende, orangerothe Nadeln vom Schmp. 154°, umkrystallisirt 156°. Sie ist bromfrei. Meldola und Hughes geben für ihre bromhaltige Verbindung gleichfalls den Schmp. 154° an.

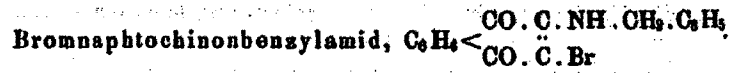
0.1938 g Sbst.: 0.5488 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

0.1954 g Sbst.: 0.5584 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₁₇H₁₃NO₂. Ber. C 77.56, H 4.94, N 5.82.

Gef. » 77.83, 77.22, » 5.15, 4.97, » 5.62.

Dagegen erhielt Hr. Ihlder aus Dibromnaphtochinon ein ganz anderes Product, welches bromhaltig ist und aus Alkohol in orangerothen Prismen krystallisirt, die bei 109° schmelzen. Es ist:



C₁₇H₁₂BrNO₂. Ber. C 59.65, H 3.51, Br 28.89.

Gef. » 59.53, » 3.74, » 22.96.

Organisches Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

324. Richard Meyer und Alfred Conzetti: Ueber einige Derivate des Diphenylmethans.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Vor einiger Zeit haben wir über die Spaltung des Fluoresceinchlorids in der Natronschmelze berichtet¹⁾. Es war dabei in kleiner Menge ein phenolartiger Körper entstanden, welchen wir nach Bildung und Verhalten als das symmetrische Di-*o*-di-*p*-tetraoxybenzophenon betrachten durften. Durch Abspaltung von Wasser erhielten wir aus ihm das durch die violette Fluorescenz seiner Alkalilösungen ausgezeichnete 3,6-Dioxyxanthon. Es war unser Wunsch, diese Versuche weiter auszudehnen, um womöglich neue Beiträge zur Beurtheilung der Beziehungen zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution²⁾ zu gewinnen. Unsere Erwartungen sind leider nicht in Erfüllung gegangen; es wurden aber bei dieser Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, über welche nachstehend kurz berichtet werden soll.



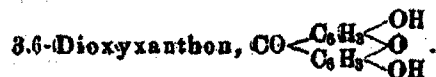
Die Bildung dieses Körpers durch Einwirkung von Aetznatron auf Fluoresceinchlorid und seine Abscheidung aus der Schmelze wurde bereits früher beschrieben, auch seine wichtigsten Eigenschaften sind schon angegeben. Nachzutragen ist, dass der Körper sich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig schon in der Kälte leicht löst, in Wasser, Chloroform, Benzol, Toluol dagegen erst beim Erhitzen. In Alkalen und Alkalicarbonaten löst er sich mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz; in Alkalibicarbonaten ist er unlöslich.

Analyse. Die aus Wasser krytallisirte Substanz ist wasserhaltig; die gelben, glänzenden Nadeln werden beim Trocknen im Xylolbade matt unter Wasserverlust. 0.4989 g Substanz verloren 0.0517 g H₂O = 10.36 pCt.; berechnet für 1½ Mol. H₂O: 9.88 pCt.

0.0971 g Sbst. (getrocknet): 0.2254 CO₂, 0.0856 H₂O.

C₁₃H₁₀O₆. Ber. C 63.42, H 4.07.

Gef. » 63.31, » 4.09.

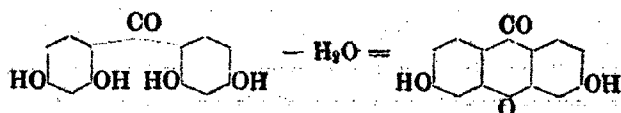


Wie früher mitgetheilt, geht das Tetraoxybenzophenon durch blosses Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in 3,6-Dioxyxanthon über. Die Umwandlung erfolgt so leicht, dass sie mit wenigen Körnchen

¹⁾ Diese Berichte 80, 969.

²⁾ R. Meyer, Zeitschr. f. physikal. Chem. 24, 468.

der Substanz im Reagensglase als Vorlesungsversuch gezeigt werden kann. Man beobachtet unmittelbar, wie durch den Schluss des Pyronringes die Fluorescenz hervorgerufen wird:



Tetraoxybenzophenon, Alkalilösung gelb, ohne Fluorescenz. 3,6-Dioxyxanthon, Alkalilösung wenig gefärbt, fluorescirt intensiv violett.

So leicht aber dieser Uebergang, erfolgt, so ist er doch als Darstellungsmethode nicht befriedigend. Besser gelangt man zum Ziele durch ein Verfahren, welches C. Graebe¹⁾ für die ganz analoge Darstellung des 3,4-Dioxyxanthons anwandte: Erhitzen mit Wasser auf 190—200°. Bei Anwendung von 2 Theilen Wasser auf 1 Th. des Phenols war die Umsetzung in 3—4 Stunden beendet: in der Röhre fanden sich braungelbe Krystalle des Dioxyxanthons, die man mit Wasser anskochte, um etwa unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen; solches konnte aber nicht constatirt werden. — Die weitere Reinigung geschah wie früher beschrieben.

Die Analyse des 3,6-Dioxyxanthons wurde schon mitgetheilt. Von seinen Eigenschaften ist den früheren Angaben noch Folgendes hinzuzufügen. In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt, sublimirt es in farblosen prismatischen Krystallen. Es löst sich sehr leicht in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig, Aceton; in Aether, wie bereits angegeben nur im frisch gefällten Zustande. Chloroform löst es reichlich nur in der Wärme, dagegen ist es in Wasser, Benzol, Toluol auch beim Erhitzen nahezu unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelblicher Farbe und schwacher blauer Fluorescenz. — Mit Eisenchlorid giebt es in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung keine Färbung. Animalischen oder gebeizten Pflanzenfasern gegenüber verhält es sich indifferent.

Das bereits von St. v. Kostanecki und A. Bistrzycki²⁾ beobachtete Reductionsproduct, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht und durch die intensiv moosgrüne Fluorescenz seiner Alkalilösung ausgezeichnet ist, wird aus dieser durch Säuren in gelbbraunen Flocken ausgefällt und kann aus Aceton undentlich krystallinisch erhalten werden. Es scheint mit dem »Formaldehydoxyfluoron« von R. Möhlau und P. Koch³⁾ identisch zu sein. Mit Brom in Eisessig liefert das Product ein Bromderivat, welches sich in Alkali eosinähnlich löst und auch Wolle blassroth anfärbt.

¹⁾ Diese Berichte 24, 969. ²⁾ Diese Berichte 18, 1987.

³⁾ ib. 27, 2887.

3.6-Dioxyxanthondiacetat, $C_{13}H_8O_2(O C_2H_3O)_2$.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einige Stunden gekocht, giebt das 3.6-Dioxyxanthon ein Diacetat, welches durch Wasser abgeschieden, mit alkalihaltigem, dann mit salzsäurehaltigem, schliesslich mit reinem Wasser gewaschen wurde. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 200–202°. Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol, Toluol lösen es in der Kälte ziemlich schwer; unlöslich ist es in Wasser und Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Verseifung und daher mit Fluorescenz; auch beim Stehen mit verdünntem Alkali tritt Verseifung und damit Fluorescenz ein.

0.0968 g Sbst.: 0.2814 g CO_2 , 0.0397 g H_2O .

Ber. C 65.38, H 3.83.

Gef. » 65.21, » 3.89.

Tetrabromdioxyxanthon, $C_{13}H_2Br_4O_2(OH)_2$.

1 g Dioxyxanthon wurde in 30 g Eisessig heiss gelöst, 3 g Brom in 10 g Eisessig zugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Bromproduct krystallinisch aus; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig erhält man es in farblosen, strahlig angeordneten Nadeln.

In den meisten organischen Solventien ist es in der Kälte schwer löslich, ziemlich leicht löslich ist es in heissem Eisessig und Alkohol, in Benzol und Toluol in der Wärme fast unlöslich. — Zwischen 280 und 290° schmilzt es unter Zersetzung.

0.1727 g Sbst.: 0.2380 g Ag Br.

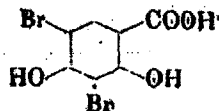
$C_{13}H_2Br_4O_2$. Ber. Br 58.8%. Gef. Br 58.65.

Die Stellung der Bromatome dürfte derjenigen des Eosins entsprechen. Im Gegensatze zu diesem löst es sich in Alkali ohne Farbe; die Lösungen fluoresciren blaviolett, wie die des Dioxyxanthons, aber bedeutend schwächer. Concentrirte Schwefelsäure löst es erst beim Erwärmen ohne Fluorescenz. Es bestätigt dies die früher aufgestellten Thesen über den Einfluss der Substitution auf die Fluorescenz. — Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung behandelt, giebt es dieselbe Reaction wie das Dioxyxanthon; offenbar wird das Brom eliminirt und es entsteht das grün fluorescirende Reductionsproduct. — Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

Da bei der Alkalischmelze des Fluoresceinchlorids Tetraoxybenzophenon nur als Nebenproduct auftritt, so ist es schwer, sich auf diesem Wege grössere Mengen 3.6-Dioxyxanthon zu verschaffen. Es war daher erwünscht, den Körper synthetisch zu erhalten. In Spuren bildet er sich, wie schon erwähnt, durch Condensation von β -Resorcylsäure mit Resorcin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Aber wie in anderen Fällen dieser Art, so tritt auch hier die Carboxyl-

gruppe in erster Linie zwischen die beiden Hydroxyle, und das Hauptproduct der Reaction ist 1.6-Dioxyxanthon. Besetzt man daher im Resorcin diese Stelle, so sollte man erwarten, dass der Bildung von Derivaten des 3.6-Dioxyxanthon nichts im Wege stehen würde. Hierzu erschien das, durch Kalischmelze aus dem Eosin entstehende Dibromresorcin¹⁾ geeignet. Nachdem die Constitution dieses Farbstoffes endgültig festgestellt ist²⁾, ergibt sich für sein Spaltungsproduct die Formel $\text{OH} : \text{Br} : \text{OH} : \text{Br} = 1 : 2 : 3 : 4$.

Zur Darstellung des 2.4-Dibromresorcins ist nun die Alkalisichelze des Eosins nicht gerade bequem. Dagegen erhielt J. Zehenter³⁾ durch Bromiren der β -Resorcylsäure eine Dibromresorcylsäure, welche schon durch anhaltendes Kochen mit Wasser Kohlensäure abspaltet und in ein Dibromresorcin übergeht. Nach den Substitutionsgesetzen muss der Dibrom- β -resorcylsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel



zugeschrieben werden, wonach das aus ihr entstehende Dibromresorcin mit dem aus Eosin identisch wäre. Nun hat aber Zehenter für letzteres einen Schmelzpunkt von $82-85^\circ$ angegeben, während der Körper aus Eosin nach Hofmann und Baeyer um 10° höher schmilzt. In Beilstein's Handbuch sind denn auch beide Körper als verschieden und einzeln aufgeführt⁴⁾. Es musste daher zunächst diese Frage und damit zugleich die nach der Constitution der Dibrom- β -resorcylsäure entschieden werden.

5 g Dibrom- β -resorcylsäure wurden in $\frac{1}{2}$ l Wasser gelöst und so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, bis sich beim Erkalten keine weissen Nadeln der Säure mehr ausschieden, was $1\frac{1}{2}$ —2 Tage dauerte. Dampft man dann diese Lösung auf ein kleines Volumen ein, so krystallisirt beim Erkalten das Dibromresorcin in schmutzig gelbweissen, strahlig angeordneten Krystallen. Diese werden noch zweimal aus heissem, nicht kochendem Wasser umkrystallisirt; man erhält dann nahezu farblose, lange Nadeln von starkem Glanz und charakteristischem, bromphenolartigem Geruch.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 8, 64; A. Baeyer, Ann. d. Chem. 183, 57.

²⁾ G. Heller, diese Berichte 28, 312; R. und H. Meyer, ib. 1575; 29, 2623.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 468.

⁴⁾ 4. Aufl. II, 921.

Die Verbindung krystallisiert offenbar mit Krystallwasser, da die Nadeln im Exsiccator den Glanz verlieren.

Der so erhaltene Körper zeigte nun durchaus die von Hofmann und Baeyer angegebenen Eigenschaften. Den Schmelzpunkt fanden wir zu 91,5—92,5°. Eine Brombestimmung bestätigte die Reinheit der Substanz:

0.1409 g Sbst.: 0.1964 g AgBr.

$C_8H_4Br_2O_3$. Ber. Br 59.70. Gef. Br 59.87.

Hiermit war die Identität des aus Eosin und aus Dibrom- β -resorcylnsäure entstehenden Dibromresorcins erwiesen, und damit zugleich die Richtigkeit der oben für die Dibrom- β -resorcylnsäure angenommenen Formel. Bestätigt wurde dieselbe durch einen synthetischen Versuch, der freilich nur im Reagenzglas ausgeführt wurde: das Dibromresorcin aus β -Resorcylnsäure gab, mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink condensiert, Eosin.

Leider schlugen alle Versuche, β -Resorcylnsäure oder ihr Bromderivat mit 2.4-Dibromresorcin zu einem Xanthonkörper zu condensieren, fehl. Auch aus Dibromresorcylnsäure allein konnte ein entsprechendes Product nicht erhalten werden.

Es wurde noch versucht, die mittels Formaldehyd zu erhaltenden Diphenylmethankörper zur Gewinnung von Oxyxanthonen zu benutzen. Von den verschiedenen, in dieser Richtung angestellten Versuchen sei hier nur der folgende erwähnt. Durch Condensation von Formaldehyd mit Naphtoresorcin¹⁾ stellten wir zunächst das entsprechende Tetraoxydinaphthylmethan dar. Dasselbe ist inzwischen von L. Kahl auf demselben Wege erhalten und als Methylendinaftoresorcin beschrieben worden. Wir können die von ihm gemachten Angaben nur bestätigen. Eine Analyse ergab 75.75 pCt. C und 4.73 pCt. H (ber. 75.90 pCt. C und 4.82 pCt. H). Der Körper geht durch Oxydation, wie auch Kahl gefunden, sehr leicht in »Formaldehydoxynaphtofluoron« über, während die Ueberführung in ein Dioxynaphtoxanthon nicht gelang. — Dagegen haben wir noch das Tetraacetat des Tetraoxydinaphthylmethans in der üblichen Weise dargestellt. Es wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten. Schmp. 205—206°. — Der Körper löst sich kalt nur schwierig in

¹⁾ Wir verdanken dasselbe der Freundlichkeit der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld.

²⁾ Diese Berichte 81, 146.

Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol; in Aceton ist er leicht löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich.

Analyse:

0.1252 g Sbst.: 0.8184 g CO_2 , 0.0535 g H_2O .

$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_2 \end{cases}$ Ber. C 69.60, H 4.80.
Gef. » 69.86, » 4.75.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

325. Richard Meyer und Leo Friedland: Zur Kenntniss des Fluorans.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Fluoran haben wir bei Einhaltung wechselnder Versuchsbedingungen ein Dinitro-, ein Trinitro- und ein Pentanitro-Fluoran erhalten; ersteres konnte durch Amidiren und Diazotiren in Hydrochinonphtalein übergeführt und dieses dadurch bestimmt als 2.7-Dioxyfluoran charakterisirt werden¹⁾. Es hat sich nun gezeigt, dass hiermit die Nitrierbarkeit des Fluorans keineswegs erschöpft ist, und dass sich ausser den drei genannten noch ein Mononitro- und ein zweites Dinitro-Fluoran, im Ganzen also nicht weniger als 5 Nitrofluorane darstellen lassen. Ferner wurde die frühere Untersuchung durch Darstellung der 2.7-Dinitrohydrofluoransäure ergänzt.

Mononitrofluoran, $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{NO}_2$.

10 g Fluoran wurden in 50 ccm Eisessig kochend gelöst; nach dem Erkalten, wobei eine partielle Wiederausscheidung stattfand, wurden 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 zugegeben und darauf eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schied sich der gebildete Nitrokörper in grossen Krystallen aus, welche auf dem Asbestfilter abgesaugt und mit Eisessig gewaschen wurden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wurde er rein erhalten. Rhombische Tafeln; Schmp. 200–202°.

0.1888 g Sbst. (im Anilinbade getrocknet): 0.4784 g CO_2 , 0.0513 g H_2O .

0.1812 g Sbst.: 0.4560 g CO_2 , 0.0467 g H_2O .

0.1968 g Sbst.: 7.4 ccm N (12°, 738 mm).

0.1938 g Sbst.: 7.1 ccm N (23°, 746 mm).

Ber. C 69.56, H 3.19, N 4.06.

Gef. » 69.11, 69.01, » 3.02, 3.88, » 4.33, 4.12.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1739.

Das Mononitrofluoran giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe, nicht fluorescierende Lösung; beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit dunkler, Zusatz von Wasser bewirkt weisse Fällung. In alkoholischer Kalilauge ist der Körper kalt nicht löslich, auch beim Erwärmen nur wenig, doch färbt die Lauge sich gelb.

Monoamidofluoran, $C_{20}H_{11}O_3 \cdot NH_2$.

4 g des Nitrokörpers wurden in eine mit rauchender Salzsäure versetzte und auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 10 g kristallisirtem Zinnchlorür in Alkohol allmählich eingetragen und darauf noch eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten. Schon beim ersten Eintragen beginnt die Ausscheidung des Zinndoppelsalzes; die Krystalle wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Schwefelammonium zersetzt. Die dabei ungelöst zurückbleibende Base wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Schuppen erhalten; Schmp. 225--228°.

0.1582 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.4423 g CO_2 , 0.0564 g H_2O .
0.2026 g Sbst.: 8.6 ccm N (24°, 740 mm).

Ber. C 76.15, H 4.12, N 4.47.

Gef. » 76.17, » 3.96, » 4.66.

Das Monoamidofluoran löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und sehr schwacher grüner Fluorescenz. Beim Erwärmen verhält sich die Lösung ähnlich derjenigen des 2.7-Diamidofluorans: sie nimmt eine intensiv rothe Farbe an, welche beim Verdünnen mit Wasser in Grün und durch darauf folgendes Uebersättigen mit Natronlauge in Rothviolet umschlägt. — Alkoholische Kalilauge nimmt den Körper kalt nicht auf, beim Erwärmen entsteht eine farblose Lösung.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um nach der Griess'schen Reaction die Amidgruppe durch Hydroxyl zu ersetzen und so zu einem Monooxyfluoran zu gelangen. Aber obwohl in einzelnen Fällen ein Product erhalten wurde, welches nach der rothvioletten Lösung, die es mit Natronlauge bildete, für ein Phtalein gelten musste, so konnte ein solches doch, trotz der vielfach abgeänderten Versuchsbedingungen, nicht isolirt werden. Dagegen ging die Base durch Diazotiren in verdünnter Schwefelsäure und Kochen mit Wasser in Fluoran über. Dasselbe Ergebnis lieferte die Anwendung des Verfahrens, welches vom 2.7-Diamidofluoran zum Hydrochinonphtalein geführt hatte, und ebenso die Zerlegung der Diazoverbindung durch Kochen mit Schwefelsäure vom Sdp. 150°¹⁾.

Eine solche Rückwärts-Substitution der Diazogruppe durch Wasserstoff ohne Anwendung eines Reductionsmittels kann wohl

¹⁾ Vgl. O. Heinichen, Ann. d. Chem. 253, 280.

nur unter Entwicklung von Sauerstoff bzw. unter Oxydation eines Theils der Substanz erfolgen. Uebrigens sind analoge Erfahrungen auch schon von anderer Seite gemacht worden. So erhielt E. Wroblewsky¹⁾ durch Erhitzen von schwefelsaurem Diazo-*m*-Bromtoluol, statt Bromkresol, *m*-Bromtoluol²⁾.

i-Dinitrofluoran, $C_{10}H_{10}O_3(NO_2)_2$.

10 g Fluoran wurden mit 100 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 übergossen und 8 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzem Stehen schieden sich Krystalle von 2.7-Dinitrofluoran ab. Nach 2—3-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit von den Krystallen durch Asbest abgesaugt und in viel Wasser gegossen. Es fiel ein hellgelber, flockiger Niederschlag, welcher ausgewaschen, mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt und so in dicken Nadeln vom Schmp. 217—220° erhalten wurde.

0.1664 g Sbst. (getrocknet im Anilinbade): 0.3748 g CO_2 , 0.0390 g H_2O .

0.1650 g Sbst.: 0.3694 g CO_2 , 0.0385 g H_2O .

0.1993 g Sbst.: 12.4 ccm N (15°, 767 mm).

Ber. C 61.54, H 2.56, N 7.18.

Gef. » 61.29, 61.05, » 2.60, 2.57, » 7.56.

In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich das *i*-Dinitrofluoran mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz; beim Erwärmen wird die Farbe dunkler, auf Zusatz von Wasser findet Fällung statt. In kalter, alkoholischer Kalilauge ist es nicht löslich, beim Erwärmen schwer mit gelber Farbe.

i-Diamidofluoran, $C_{10}H_{10}O_3(NH_2)_2$.

2 g *i*-Dinitrofluoran wurden in eine heisse Lösung von 10 g Zinnchlorür in 10 ccm Alkohol und 10 ccm rauchender Salzsäure, welche auf dem Wasserbade erwärmt wurde, allmählich eingetragen und schliesslich noch 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Als darauf noch 30 ccm rauchender Salzsäure zugefügt wurden, schied sich nach einigem Stehen das Zinndoppelsalz des *i*-Diamidofluorans in abgerundeten Prismen ab. Nach 24 Stunden wurde es von der Lauge durch Absaugen getrennt und durch Aufkochen mit Schwefelammonium zersetzt. Da die abfiltrirte Base aber noch nicht zinnfrei war, so wurde die Behandlung mit Schwefelammonium wiederholt, und zwar so oft, bis der Körper beim Verbrennen keinen nennenswerthen Rückstand hinterliess. Er konnte dann leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden und bildete so

¹⁾ Ibid. 168, 158.

²⁾ Vgl. ferner O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte 29, 369; Möhlau und Oehmichen, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 24, 482.

kleine, rhombische, stark doppelbrechende Kryställchen. Schmp. 237—240°.

0.1568 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.4182 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

0.1540 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 755 mm).

Ber. C 72.78, H 4.24, N 8.48.

Gef. » 72.78, » 4.05, » 8.40.

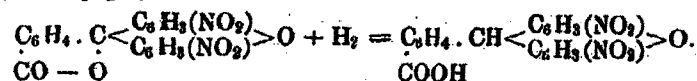
Das t-Diamidofluoran giebt mit alkoholischer Kalilauge keine Färbung; gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie Monoamido- und 2.7-Diamido-Fluoran: in der Kälte gelbe Lösung, welche beim Erwärmen roth, auf Zusatz von Wasser grün und beim Neutralisiren mit Natronlauge violett wird.

Auch in diesem Falle gelang es nicht, die Base durch Diazotiren in ein Dioxylfluoran überzuführen; sehr leicht dagegen konnte ihre Ueberführung in Fluoran bewirkt werden.

2,7-Dinitrohydrofluoransäure, C₁₀H₁₂O₃(NO₂)₂.

Diese Säure erhielten wir bei dem Versuche, das 2.7-Dinitrofluoran partiell zu reduciren, um so zu einem Amidonitrofluoran und weiter zu Oxynitro-, Oxyamido-, schliesslich zum 2-Oxy-Fluoran zu gelangen.

Wider Erwarten wurden aber durch alkoholisches Schwefelammonium, auch bei vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen, die Nitrogruppen nicht angegriffen, dagegen der Lactonring durch Hydrirung gespalten.



Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt: 5 g 2.7-Dinitrofluoran wurden mit 70 ccm alkoholischem Schwefelammonium übergossen und 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Bei einigen Operationen wurde während der ganzen Zeit Ammoniak und Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch das Ergebniss aber nicht geändert wurde. Die Flüssigkeit nahm bald rothbraune Farbe an, während sich reichlich Schwefel abschied. Nach dem Erkalten wurde von diesem abfiltrirt und das Filtrat unter Umrühren in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das Reactionsproduct schied sich dadurch als hellgelber, amorpher Körper ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig in grossen, flachen Nadeln erhalten wurde. Dieselben schmolzen bei 245—247° unter Zersetzung und erwiesen sich als schwefelfrei.

0.1637 g Sbst. (getrocknet im Anilinbade): 0.3705 g CO₂, 0.0459 g H₂O.

0.1728 g Sbst.: 0.3881 g CO₂, 0.0422 g H₂O.

0.1636 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 755 mm).

Ber. C 61.22, H 3.06, N 7.14.

Gef. » 61.66, 61.25, » 3.18, 2.78, » 7.58.

2.7-Dinitrohydrofluoransäure unterscheidet sich vom 2.7-Dinitrofluoran schon durch ihre viel grössere Löslichkeit in Alkohol, sowie durch die sauren Eigenschaften; in alkoholischer Kalilauge löst sie sich farblos. Durch Kochen wird die Lösung intensiv kirschroth, auch beim Verdünnen mit Wasser resultirt noch eine dunkelrothe Lösung. — Concentrirte Schwefelsäure löst kalt mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Farbe dunkel; Zusatz von Wasser bewirkt dann keine Fällung. Erwärmt man die Schwefelsäurelösung sehr vorsichtig, so erfolgt mit Wasser Fällung. Doch zeigte sich in beiden Fällen beim Schütteln mit Aether keine Phthalidinreaction.

Bei der vorstehend mitgetheilten Untersuchung konnten wir ein »technisches Fluoran« benutzen, welches uns in freundlichster Weise von der Firma E. Merck in Darmstadt zur Verfügung gestellt worden war. Dasselbe bildet ein fast farbloses Pulver und gab sich schon durch den Schmelzpunkt als nahezu reines Fluoran zu erkennen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder besser aus Eisessig konnte es leicht vollends gereinigt werden. Wir verfehlen nicht, der Firma, insbesondere Hrn. Dr. A. Ehrenberg, auch an dieser Stelle unseren besten Dank für diese werthvolle Gabe auszusprechen.

Braunachweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

326. Richard Meyer und W. Sundmacher: Zur Kenntniss des *m*-Amidophenols.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Während das *o*- und *p*-Amidophenol seit einem Menschenalter vielfach Gegenstand der Untersuchung waren und eine grosse Anzahl von Derivaten derselben bekannt geworden ist, hatte sich ihr Isomeres in der Metareihe nur einer relativ geringen Beachtung zu erfreuen. Dies ist um so auffallender, als seine Alkylderivate seit mehr als einem Jahrzehnt einen wichtigen Platz unter den Zwischenproducten der Theerfarbenindustrie gefunden haben. Es schien uns deshalb nicht überflüssig, diesen Körper und seine Umsetzungen etwas eingehender zu studiren.

Das *m*-Amidophenol wurde im Jahre 1878 von A. Bantlin¹⁾ entdeckt; er erhielt es durch Reduction des *m*-Nitrophenols, welches einige Jahre vorher von Fittig und Bantlin²⁾ aus dem *m*-Nitranilin gewonnen worden war. Zur Darstellung ist aber dieser Weg nicht

¹⁾ Diese Berichte 11, 2101.

²⁾ Diese Berichte 7, 179.

bequem, da die Griess'sche Reaction in diesem Falle keineswegs glatt verläuft, wodurch die Ausbeute an *m*-Nitrophenol sehr vermindert wird. — Bald nach der Entdeckung der Rhodamine wurde von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel ein neues Verfahren zur Darstellung von *m*-Amidophenol angegeben, welches in der Zerlegung der *m*-Amidobenzolsulfosäure (Metanilsäure) durch schmelzendes Aetznatron besteht¹⁾; die Firma A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a/M. erhielt den Körper ferner durch Erhitzen von Resorcin mit Chlorammonium und Ammoniak auf 200⁰). Nach diesem Verfahren ist das *m*-Amidophenol auch von M. Ikuta²⁾ dargestellt worden. — Ein Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik³⁾ geht dagegen von *m*-Phenylendiamin aus, indem dieses zuerst in *m*-Phenylnoxaminsäure übergeführt, darauf die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, und schliesslich der Oxalsäurerest abgespalten wird.

Von diesen Methoden schien diejenige des D. R.-P. 44792 die aussichtsreichste zu sein, während die an sich bequeme Verwendung von Resorcin nach dem D. R.-P. 49060 wegen der Nothwendigkeit, in geschlossenem Gefässe bei hohem Drucke zu arbeiten, für grössere Operationen im Laboratorium weniger verlockend war. In der That hat sich das Verfahren des D. R.-P. 44792 als recht vortheilhaft erwiesen. Dabei machten wir aber die Erfahrung, dass die Reinheit der verwendeten Metanilsäure von erheblichem Einflusse ist. Wir verdanken der Firma K. Oehler in Offenbach ein technisches Product, welches sich für unsern Zweck vortreflich eignete, während ein weniger reines Product andern Ursprunges qualitativ und quantitativ unbefriedigende Ergebnisse lieferte.

Die Darstellung des *m*-Amidophenols konnte genau nach den Angaben des D. R.-P. 44792 durchgeführt werden. In einem im Oelbade befindlichen Kupferkessel wurden je 300 g Aetznatron mit 60 g Wasser geschmolzen und in die auf 270⁰ erhitzte Masse nach und nach 150 g Metanilsäure eingetragen. Um starkes Schäumen während der Operation zu vermeiden, muss die Säure vorher scharf getrocknet werden. Die Schmelze wird 1 Stunde lang bei 280—290⁰ fortgesetzt, darauf in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Erkalten von harzigen Producten abfiltrirt. Aus dem Filtrate wird das *m*-Amidophenol durch Soda in Freiheit gesetzt und durch mehrmaliges Schütteln mit Aether ausgezogen. Dieser hinterlässt es als bräunliche Masse; es kann durch Umkrystallisation aus heissem Wasser leicht gereinigt werden. So werden etwa 70 pCt.

¹⁾ D. R.-P. 44792, 18. März 1888.

²⁾ D. R.-P. 49060, 1. Dec. 1888.

³⁾ Am. Chem. Journ. 15, 39.

⁴⁾ D. R.-P. 77181, 7. Nov. 1893.

der theoretischen Ausbeute erhalten. Nöthigenfalls kann das Product noch aus Toluol umkrystallisirt werden.

Das *m*-Amidophenol bildet harte, luftbeständige Krystalle, deren Schmelzpunkt wir bei 121—122° fanden (Ikuta giebt 122—123° an). — Die alkylirten Derivate sind von J. Biehringer im hiesigen Laboratorium untersucht worden¹⁾.

Das *m*-Amidophenol bildet leicht Azofarbstoffe. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit, so reagirt es ungefähr wie *m*-Phenylendiamin. Mit *p*-Diazobenzolsulfosäure kuppelt es sowohl in saurer als alkalischer Lösung; letztere giebt eine besonders kräftige Reaction.

Harnstoffderivate des *m*-Amidophenols.

Die Darstellung von Carbaniliden und Thiocarbaniliden des *m*-Amidophenols ist schon vor längerer Zeit von F. A. Kalckhoff²⁾ versucht worden; er gelangte jedoch nicht zum Ziele, offenbar wegen ungenügender Reinheit des ihm zur Verfügung stehenden *m*-Amidophenols. Wir haben gefunden, dass diese Körper sich mit grosser Leichtigkeit bilden und ebenso leicht rein erhalten lassen.

m-Oxyphenylharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$.

7 g saures *m*-Amidophenol — erhalten durch Auflösen des Phenols in Salzsäure und Abdampfen auf dem Wasserbade — und 4 g cyansaures Kalium wurden jedes für sich in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und die concentrirten Lösungen zusammengossen. Nach einigen Augenblicken erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Durch Absaugen, Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle wird der Körper in grossen, farblosen Prismen erhalten, welche in Holzgeist, Alkohol, Aceton, Eisessig beim Erwärmen leicht, in Benzol, Ligroin etc. kaum löslich sind.

In wässrigen Alkalien löst er sich leicht. Schmelzpunkt 180—181°.

0.1674 g Sbst. (getrocknet im Xylobade): 0.8890 g CO_2 , 0.0834 g H_2O .

0.1864 g Sbst.: 30.8 ccm N (17°, 754 mm).

0.1887 g Sbst.: 30.4 ccm N (19.5°, 751 mm).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » 55.19, » 5.58, » 19.01, 18.75.

m-Oxycarbanilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$.

10 g *m*-Oxyphenylharnstoff und 6 g Anilin wurden in einem Kölbchen im Oelbade auf 180—190° erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich, was in 3—4 Stunden erreicht wurde. Die schwarzbraune, nach dem Erkalten krystallinische Schmelze wurde zur Entfernung

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 54, 220. ²⁾ Diese Berichte 16, 1882.

von unverändertem Anilin und Oxyphenylharnstoff mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht und nach dem Abfiltriren des letzteren mit heissem Wasser, darauf mit kaltem Alkohol gewaschen. Die zurückbleibende, krystallinische Substanz wurde darauf durch Umkrystallisiren aus heissem, wässrigem Alkohol mit Thierkohle in farblosen, seidenglänzenden, verfilzten Nadelchen erhalten; die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des *m*-Oxyphenylharnstoffs ähnlich, doch ist er in heissem Wasser sehr schwer löslich. — Schmelzpunkt 230—232°.

0.1167 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.292 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

0.1184 g Sbst.: 0.2840 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

0.1188 g Sbst.: 13.0 com N (16.5°, 757 mm).

C₁₂H₁₂N₂O₂. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28.

Gef. » 68.20, 68.25, » 5.52, 5.59, » 12.67.

m-Dioxycarbanilid, CO(NH.C₆H₄.OH)₂.

10 g *m*-Oxyphenylharnstoff und 8 g *m*-Amidophenol wurden im Oelbade auf 180—190° erhitzt bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung. Die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wurde einige Zeit mit Salzsäure digerirt, darauf mit kaltem Wasser und schliesslich mit verdünntem Weingeist gewaschen. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol mit Thierkohle erhält man den Körper rein. Er bildet kleine, weisse Nadeln und gleicht in seinen Löslichkeitsverhältnissen den vorigen; doch lässt er sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. — Schmelzpunkt 222°.

0.1200 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.280 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

0.1223 g Sbst.: 12.4 com N (14°, 752 mm).

C₁₂H₁₂N₂O₂. Ber. C 68.93, H 4.92, N 11.47.

Gef. » 68.65, » 5.16, » 11.79.

Das *m*-Dioxycarbanilid wurde schon von A. Struve und R. Radenhausen¹⁾ durch Kochen von *m*-Oxybenzazid mit Wasser erhalten; ihre Angaben über seine Eigenschaften sind mit unsern Beobachtungen identisch.

m-Oxyphenylthioharnstoff, NH₂.CS.NH.C₆H₄.OH.

6 g salzsaures *m*-Amidophenol und 5 g Rhodankalium wurden in wenig heissem Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine herausgenommene Probe völlig erstarrte. Der nach dem Erkalten gebildete Kryallbrei wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. Der Thioharnstoff wurde so in grossen, farblosen Prismen erhalten; seine Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des *m*-Oxyphenylharnstoffs. Schmp. 183—184°.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 52, 236.

0.1343 g Sbst.: 0.246 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

0.1112 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 756 mm).

0.1652 g Sbst.: 0.2262 g BaSO₄.

C₇H₈N₂SO. Ber. C 50.00, H 4.76, N 16.66, S 19.05.

Gef. » 49.95, » 4.78, » 16.80, » 18.83.

m-Oxythiocarbanilid, C₈H₈.NH.CS.NH.C₆H₄.OH.

10 g *m*-Amidophenol und 13 g frisch destillirtes Phenylsenföl wurden in alkoholischer Lösung etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann einen Tag stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser schied sich dann ein Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Es wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und einige Male aus nicht zu viel heissem Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt. Der Thiobarnstoff wird so in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Löslichkeit ähnlich den früheren. Schmp. 155–156°. Die Substanz wurde an der Luft getrocknet.

0.1173 g Sbst.: 0.2762 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

0.1160 g Sbst.: 11.7 ccm N (15°, 755 mm).

0.1346 g Sbst.: 0.1274 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂N₂SO. Ber. C 63.93, H 4.92, N 11.47, S 13.11.

Gef. » 64.19, » 4.95, » 11.72, » 12.99.

m-Dioxythiocarbanilid, CS(NH.C₆H₄.OH)₂.

10 g *m*-Amidophenol wurden mit etwas mehr als der theoretischen Menge Schwefelkohlenstoff in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler etwa 15 Stunden im Sieden erhalten. Während des Erhitzens entwich fortdauernd Schwefelwasserstoff. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und unangegriffenen Schwefelkohlenstoffs wurde das Reactionproduct in Wasser gegossen. Es schied sich eine weiche, gelbliche Masse aus, welche nach mehrstündigem Stehen an kühlem Orte hart und krystallinisch wurde. Sie wurde abfiltrirt, zerkleinert und einige Male aus heissem Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt. Es schieden sich schöne, schwach gelbliche Nadeln ab, welche in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig sehr leicht löslich, in Benzol, Ligroin und dergleichen unlöslich sind. Schmp. 164–165°.

0.1298 g Sbst. (getr. im Xylobade): 0.2842 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

0.1054 g Sbst.: 9.8 ccm N (16°, 757 mm).

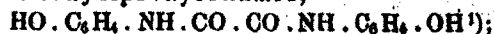
0.1263 g Sbst.: 0.1118 g BaSO₄.

C₁₃H₁₀N₂SO₂. Ber. C 60.00, H 4.61, N 10.77, S 12.30.

Gef. » 59.70, » 4.96, » 10.79, » 12.14.

m-Amidophenol und Oxalester.

Durch Einwirkung von Aethyloxalat auf *o*-Amidophenol entsteht leicht das *o*-Dioxydiphenyloxamid,



¹⁾ R. Meyer und A. Seeliger, diese Berichte 29, 2643.

ebenso setzt sich *p*-Amidophenol mit Oxalester zu der entsprechenden *p*-Verbindung um, während in diesem Falle gleichzeitig die Bildung von *p*-Oxyphenyloxaminsäureester,



constatirt werden konnte¹⁾. Auch das *m*-Amidophenol reagirt mit Oxalester in beiden Richtungen.

m-Oxyphenyloxaminsäure. 5 g *m*-Amidophenol wurden mit 25 g Oxalester am Rückflusskühler gekocht. Das Phenol ging leicht in Lösung; schon nach halbstündigem Sieden schieden sich gelbliche Krystalle aus, das Erhitzen wurde aber noch eine Stunde fortgesetzt. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse krystallinisch; durch Absaugen und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol konnte das Reactionproduct leicht rein erhalten werden. Es wurde im Xylolbade getrocknet und erwies sich bei der Analyse als der Aethylester der *m*-Oxyphenyloxaminsäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

0.1280 g Sbst.: 0.2601 g CO_2 , 0.0570 g H_2O .

0.1376 g Sbst.: 0.2897 g CO_2 , 0.0700 g H_2O .

0.1516 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 756 mm).

0.1685 g Sbst.: 10.2 ccm N (18.5°, 751 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$. Ber. C 57.41, H 5.26, N 6.69.

Gef. » 57.64, 57.42, » 5.15, 5.64, » 7.00, 6.90.

Der Körper bildet dicke, farblose, sternförmig gruppirte Nadeln; Schmp. 183—184°.

Wie der Oxalester und seine früher untersuchten Derivate, so wird auch dieser Ester ausserordentlich leicht verseift. Löst man ihn in heisser verdünnter Natronlauge und setzt zu der klaren Lösung Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten die freie *m*-Oxyphenyloxaminsäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, in gelblichen Krystallen aus, welche abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und darauf aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Die Säure wurde so in farblosen, derben Krystallen erhalten, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in Alkohol, Holzgeist, Aceton leicht löslich; Benzol und Toluol lösen sie wenig, Ligroin und Petroleumbenzin nicht merklich.

0.1852 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.265 g CO_2 , 0.0535 g H_2O .

0.1898 g Sbst.: 0.2792 g CO_2 , 0.0540 g H_2O .

0.1960 g Sbst.: 13.4 ccm N (18°, 742 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$. Ber. C 53.04, H 3.87, N 7.75.

Gef. » 53.45, 53.29, » 4.39, 4.29, » 7.70.

m-Oxyphenyloxamid, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. 5 g *m*-Oxyphenyloxaminsäureester wurden in heissem Ammoniak gelöst

¹⁾ E. Castellana, Gazz. chim. 25, II, 527; diese Berichte 29, Ref. 299. A. Piutti und R. Piccoli, diese Berichte 31, 330.

und die klare Lösung mit Salzsäure übersättigt, worauf sich das Amid sofort als weisser krystallinischer Niederschlag abschied; dasselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt. Es wurde so in feinen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Schmp. 225—227°. Der Körper ist in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Eisessig beim Erwärmen leicht löslich; Alkalien lösen ihn schon in der Kälte; Wasser und verdünnte Mineralsäuren bei Siedehitze. In Benzol, Toluol ist er sehr wenig, in Aether, Petroleumbenzin, Ligroin nicht merkbar löslich.

0.1404 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.2775 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

0.1410 g Sbst.: 0.2764 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

0.1597 g Sbst.: 21.7 ccm N (17.5°, 755 mm).

C₈H₈N₂O₂. Ber. C 53.88, H 4.44, N 15.55.

Gef. » 53.90, 53.46, » 4.74, 4.75, » 15.64.

m-Dioxyphenyloxamid, HO.C₆H₄.NH.CO.CO.NH.C₆H₄.OH.
3 g Oxalester und 3 g *m*-Amidophenol wurden im Rohr eine halbe Stunde auf 170° erhitzt. Neben einem rothgelben, in alkoholischer Lösung grün fluorescirenden Körper, welcher nicht isolirt werden konnte, hatte sich das Diamid gebildet, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten wurde. Setzt man zu der Lösung des Körpers in heissem Eisessig Wasser, so scheidet er sich in Nadelchen aus. — Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen des Monamids. Schmp. 269—270°.

0.1392 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.318 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

0.1395 g Sbst.: 0.3174 g CO₂, 0.0591 g H₂O.

0.1803 g Sbst.: 16.5 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₄. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 62.28, 62.05, » 4.84, 4.70, » 10.39.

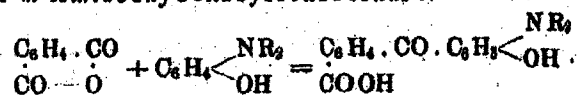
m-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid.

Phtalsäureanhydrid condensirt sich mit *m*-Amidophenolen in analoger Weise wie mit Resorcin. Aus der Vereinigung von 1 Mol.-Gew. der ersteren mit 2 Mol.-Gew. der letzteren gehen die als Farbatoffe so hochgeschätzten Rhodamine hervor. Die Reaction vollzieht sich bei den alkylirten *m*-Amidophenolen, ebenso wie mit dem Resorcin, durch blosses Zusammenschmelzen der Componenten; das primäre *m*-Amidophenol aber bedarf zur Condensation mit Phtalsäureanhydrid »und zum Schutze seiner Amidgruppe«¹⁾ der Mitwirkung eines Condensationsmittels, wie concentrirte Schwefelsäure. — Nach einem Patente der Baseler Chem. Fabrik Bindschedler²⁾ lassen sich die alkylirten *m*-Amidophenole auch im Verhältnisse gleicher Moleküle

¹⁾ Bad. Anilin- und Sodafabr. D. R.-P. 44002, 13. Nov. 1887.

²⁾ D. R.-P. 85931, 10. Nov. 1894.

mit Phtalsäureanhydrid condensiren. Es entstehen so die Alkylderivate der *m*-Amidooxybenzoylbenzoesäure:



Dieselben können als Zwischenproducte der Rhodaminbildung betrachtet werden; in der That vereinigen sie sich leicht mit einem zweiten Molekül *m*-Amidophenol, wodurch sowohl symmetrische als unsymmetrische Rhodamine erhalten werden können. Condensirt man die Zwischenproducte mit Resorcin, so entstehen die als Rhodamine bezeichneten Mittelglieder zwischen Rhodamin und Fluorescein.

Die Vereinigung von 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. alkylirtem *m*-Amidophenol wird nach dem angeführten Patente der Baseler Chem. Fabrik in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol ausgeführt. Es fragte sich, ob auch *m*-Amidophenol selbst der analogen Umsetzung fähig ist, in welchem Falle die Bildung der primären *m*-Amidooxybenzoylbenzoesäure,



zu erwarten war. Wenn aber das Phtalsäureanhydrid mit der primären Amidgruppe in Reaction trat, so musste sich *m*-Oxyphthalanilsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, bilden¹⁾. Der Versuch entschied im letzteren Sinne.

10 g *m*-Amidophenol wurden in heissem Toluol gelöst und mit einer Lösung der berechneten Menge Phtalsäureanhydrid, gleichfalls in heissem Toluol gelöst, versetzt. Es fiel sofort ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus heissem Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt wurde. Das Reactionsproduct schied sich so in weissen, feinen, verfilzten Nadeln ab, welche in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Eisessig beim Erwärmen ziemlich leicht, in Benzol oder Ligroin kaum löslich sind. Schmp. 227–229°.

0.1846 g Sbst. (getrocknet im Xylolbade): 0.3246 g CO₂, 0.0520 g H₂O.

0.1740 g Sbst.: 8.7 ccm N (17.5°, 755 mm).

C₁₄H₁₁NO₄. Ber. C 65.87, H 4.28, N 5.44.

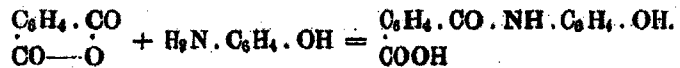
Gef. » 65.76, » 4.29, » 5.77.

Das chemische Verhalten des Körpers beweist, dass der Phtalsäurerest nicht in den Benzolkern des *m*-Amidophenols eingetreten ist, sondern in die Amidgruppe. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst er sich leicht in verdünntem Alkali und wird aus dieser Lösung durch Säuren krystallinisch wieder ausgefällt; die Ausscheidung erfolgt meist erst nach einigen Secunden und wird durch kräftiges Schütteln oder Reiben mit einem Glasstabe begünstigt. — Die alkalische Lösung giebt auf Zusatz von *p*-Diazobenzolsulfosäure

¹⁾ Vergl. R. Auschütz, diese Berichte 20, 3214.

intensiv rothgelbe Reaction; wird sie aber mit Nitrit versetzt und dann angesäuert, so zeigt sich nur eine schwache Gelbfärbung, nicht aber die Bildung eines Azofarbstoffes. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit hellgelber Farbe; bringt man etwas Diäthyl-*m*-amidophenol in diese Lösung und erhitzt dann auf dem Wasserbade, so zeigt sich keine Veränderung. Dialkyl-*m*-amidoxybenzoylbenzoesäure bildet unter denselben Umständen Rhodamin.

Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf *m*-Amidophenol erfolgt in Toluollösung im Sinne der Gleichung:



Um die Richtigkeit dieses Schlusses zu controlliren, wurden noch einige Condensationsversuche mit Säureanhydriden und primären Amidokörpern unter denselben Bedingungen ausgeführt, wobei sich zeigte, dass in der That stets die Amidgruppe in Reaction trat. Die Ergebnisse sind am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilt.

Rhodamin.

Die Darstellung geschah in Anlehnung an das D. R.-P. 44002. 14 g *m*-Amidophenol wurden in 100 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, 20 g Phtalsäureanhydrid hinzugefügt, und 4 Stunden auf 180—190° erhitzt. Die dunkel-rothbraune Schmelze wurde in 1/2 L Wasser gegossen; nach einigen Stunden hatte sich der grösste Theil des Rhodamins als schwer lösliches Sulfat, aber noch unrein abgeschieden. Aus der Mutterlauge konnte durch Aussalzen noch etwas Farbstoff gewonnen werden. — Das Sulfat lässt sich durch Umkrystallisiren schwer reinigen; es wurde deshalb in die freie Base übergeführt, indem man eine möglichst concentrirte Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser mit concentrirter Natriumacetatlösung versetzte. Nach 12-stündigem Stehen hatte sich die Base ziemlich frei von Verunreinigungen in kleinen, rothbraunen Schuppen abgeschieden, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollends gereinigt wurden. Die Ausbeute an reiner Base war sehr gering.

Zur Analyse wurde der Körper im Xylobade getrocknet. Er verbrennt sehr schwer; ein brauchbares Resultat konnte nur erzielt werden, indem die fein gepulverte Substanz mit Bleichromat innig gemischt zur Verbrennung gebracht wurde.

0.1127 g Sbst.: 0.800 g CO₂, 0.044 g H₂O.

0.1052 g Sbst.: 7.8 com N (16°, 741 mm).

C₂₀H₁₄N₂O₃. Ber. C 72.72, H 4.24, N 8.48.

Gef. » 72.59, » 4.33, » 8.47.

Die Rhodaminbase fängt bei 230° an zu sintern und schmilzt bei 250—252°. Sie ist in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht löslich mit rothgelber Farbe und intensiv grüner

Fluorescenz; in Benzol und Aether ist sie schwer löslich, etwas leichter im frisch gefällten Zustande, und zwar farblos und ohne Fluorescenz. Versetzt man die farblose Aetherlösung mit wenig alkoholischer Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat des Rhodamins in prachtvoll purpurnen Krystallstimmern ab. — In Ligroin und Petroleumbenzin ist die Base so gut wie unlöslich. — Verdünnte Mineralsäuren lösen sie unter Salzbildung mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Setzt man zu einer solchen nicht zu verdünnten Lösung Kalilauge bis zur Neutralität, so scheidet sich die Farbbase in schwer löslichen Krystallschuppen aus; fügt man Kalilauge im Ueberschuss hinzu, so erfolgt keine Fällung, aber die Fluorescenz verschwindet. Die Lösung des Rhodamins in concentrirter Schwefelsäure ist rothgelb gefärbt und zeigt keine Fluorescenz.

Rhodaminchlorhydrat. Wird die Rhodaminbase in heisser concentrirter Salzsäure gelöst und Wasser zugesetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat in rothbraunen, metallisch grün glänzenden Blättchen ab, welche abfiltrirt und gewaschen wurden.

0.144 g Sbst.: 0.056 g AgCl.

$C_{20}H_{14}N_3O_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 9.69. Gef. Cl 9.61.

Das Chlorhydrat ist in Holzgeist, Alkohol, Amylalkohol leicht löslich mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz; in kaltem Wasser ist es wenig löslich, leichter in heissem.

Rhodaminsulfat, erhalten durch Auflösen der Base in heisser verdünnter Schwefelsäure; beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet es sich in grossen, grün glänzenden Nadeln aus; seine Löslichkeitsverhältnisse kommen denen des Chlorhydrates nahe.

0.1796 g Sbst.: 0.095 g BaSO₄.

$C_{20}H_{14}N_3O_3 \cdot H_2SO_4$. Ber. SO₄ 22.41. Gef. SO₄ 21.78.

Acetylrhodamin. Durch Essigsäureanhydrid geht die Rhodaminbase in ein Acetylderivat über, welches durch Eingiessen der Lösung in Alkohol und Zusatz von Wasser ausgefällt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Holzgeist mit Thierkohle wurde es in schwach gelblich gefärbten Krystallblättchen erhalten, welche in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton leicht, in Benzol und Toluol nicht löslich sind. Schmp. 170—173°. — Durch Alkalien wird es verseift.

Constitution des Rhodamins. Die Ueberführung des Fluoresceinchlorids in alkylirte Rhodamine¹⁾ beweist, dass auch diese Farbstoffe sich vom Fluoran ableiten, und dass die Stellung ihrer Stickstoffatome der Fluoresceinstellung 3.6 entspricht²⁾. Es erschien

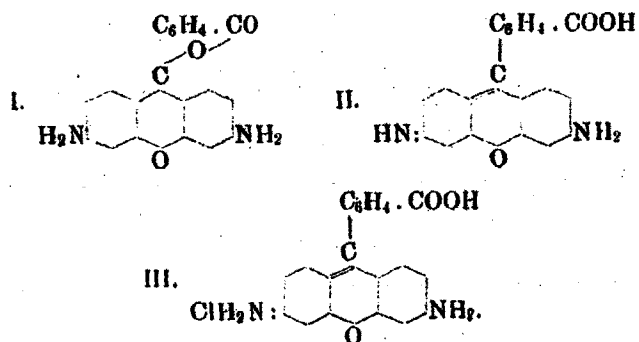
¹⁾ Farbwerke Höchst, D. R.-P. 48367, 49057, 53300, 63844.

²⁾ Vgl. R. Meyer und L. Friedland, diese Berichte 81, 1740.

nicht überflüssig, den entsprechenden Zusammenhang für das typische Rhodamin festzustellen, und es wurde deshalb versucht, dasselbe durch Diazotirung in Fluorescein überzuführen. Dies gelang schliesslich in folgender Weise.

3 g Rhodaminbase wurden in heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und unter fortwährendem Sieden allmählig etwas mehr, als die theoretische Menge Natriumnitrit dazugegeben. Die zuerst gelbrothe, grün fluorescirende Lösung wurde allmählig entfärbt, während sich ein schmutzig gelber Niederschlag ausschied. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde derselbe abfiltrirt, ausgewaschen und durch mehrmaliges Umlösen in Natronlauge, Filtriren und Wiederausfüllen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Durch Ausziehen mit Aether, Abdunsten des Letzteren bis auf einen kleinen Rest, Zusatz von Alkohol und abermalige Verdunstung wurde schliesslich das Reactionsproduct in rothbraunen Krusten erhalten. Diese zeigten durchaus die Eigenschaften des Fluoresceins. Durch Bromiren liessen sie sich in Eosin überführen; mit Essigsäureanhydrid lieferten sie ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Acetat, welches bei 198° schmolz und auch sonst die Eigenschaften des Fluorescein-diacetates zeigte.

Dem Rhodamin kommt also im freien Zustande die Formel I, bzw. II, in den Salzen die Formel III zu:



Bei Annahme der chinoiden Formel erscheint es auf den ersten Augenblick auffallend, dass beide basische Gruppen diazotirbar sind. Der Fall liegt aber hier genau wie beim Rosanilin, und die Diazoverbindung des Rhodamins wird eine dem Diazorosanilin entsprechende Constitution haben¹⁾, d. h. sich von der Triphenylmethancarbinol-carbonsäure ableiten.

¹⁾ Vgl. E. und O. Fischer, Ann. d. Chem. 194, 288.

Das primäre Rhodamin ist isomer mit dem vor Kurzem beschriebenen 2.7-Diamidofluoran sowie mit dem *i*-Diamidofluoran¹⁾; die letzteren besitzen keinerlei Farbstoffcharakter.

Einwirkung von Säureanhydriden auf primäre Amidokörper in indifferentem Lösungsmittel.

Wie bereits erwähnt, wurden zur Controlle des Reactionverlaufes zwischen Phthalsäureanhydrid und *m*-Amidopheuol in Toluollösung einige Versuche angestellt, welche ergaben, dass unter analogen Bedingungen ein Säureanhydrid stets mit der primären Amidgruppe in Reaction tritt. Die Operation wurde jedesmal in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, und die Reactionproducte schieden sich aus der kochenden Toluollösung sofort, oder doch nach kurzer Zeit, krystallinisch aus. Es sollen deshalb hier nur die Ergebnisse ganz kurz angeführt werden.

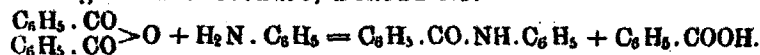
Phthalsäureanhydrid und Anilin liefern glatt Phthalanilsäure, $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde.

0.192 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°, 752 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Ber. N 5.81. Gef. N 6.06.

Das Verhalten in der Hitze entsprach dem der Phthalanilsäure: bei raschem Erhitzen schmilzt der Körper unter stürmischer Zersetzung bei etwa 170°, wird dann wieder fest und schmilzt nun zum zweiten Male bei 203°; letzteres ist der Schmelzpunkt des Phthalanils. — Die Angaben über den Schmelzpunkt der Phthalanilsäure weichen ziemlich stark von einander ab; nach Laurent und Gerhardt²⁾ liegt er bei 192°; nach Zincke³⁾ bei 158°, nach Thorp⁴⁾ bei 191–193°, was offenbar seinen Grund in der beim Schmelzen stattfindenden Zersetzung hat.

Benzoessäureanhydrid und Anilin geben, unter gleichzeitiger Bildung von Benzoessäure, Benzanilid:



Das sofort ausfallende Benzanilid bildete, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 161°.

0.186 g Sbst.: 12.0 ccm N (19°, 751 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.32.

Die bei der Reaction gebildete Benzoessäure wurde aus der Toluolmutterlauge abgeschieden und durch den Schmp. 121° identificirt.

¹⁾ R. Meyer u. L. Friedland, *l. c.* und die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Jahresbericht d. Chemie 1847–48, 605.

³⁾ Ann. d. Chem. 255, 375. ⁴⁾ Diese Berichte 26, 1262.

Benzoësäureanhydrid und m-Amidophenol. Die Umsetzung führt hier, neben Benzoësäure, zum *m*-Oxybenzanilid oder Monobenzoyl-*m*-Amidophenol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Letzterer Körper wurde aus Toluol in feinen, verflüchteten Nadelchen erhalten; Schmp. 174° , übereinstimmend mit dem von Ikuta¹⁾ angegebenen.

0.192 g Sbst.: 11.1 ccm N (21° , 768 mm).

$C_{13}H_{11}NO_3$. Ber. N 6.51. Gef. N 6.65.

Die im Vorstehenden beschriebenen Umsetzungen verlaufen so leicht und glatt, dass sie als ein bequemes Mittel zur Darstellung von Aniliden bzw. Anilsäuren bezeichnet werden können.

Braunschweig.

Techn. Hochschule, Labor. für analyt. u. techn. Chemis.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 15, 39; diese Berichte 26, R. 379.

Sitzung vom 24. Juli 1899.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 19. Juli 1899.

Der Schriftführer verliest sodann die nachstehend abgedruckte Aufforderung zur Theilnahme am IV. internationalen Congress für angewandte Chemie in Paris:

In der Zeit vom 28. bis 31. Juli 1900 findet unter dem Präsidium des Hrn. Moissan und unter der bewährten Leitung des Hrn. F. Dupont der IV. internationale Congress für angewandte Chemie in Paris statt. Das vom Präsidium aufgestellte provisorische Programm für denselben ist folgendes:

Section I: Analytische Chemie:

Vereinheitlichung der analytischen Methoden. Officielle und Handels-Analysen steuer- und zoll-pflichtiger Substanzen. Präcisionsapparate.

Section II: Chemische Industrie der anorganischen Substanzen:

Schwefelsäure, Soda, Hypochlorite, Phosphate etc., Keramik, Glasbereitung, Farben, Gips, Kalk, Cement, mineralische Brennstoffe.

Section III: Metallurgie, Erze, Explosivstoffe:

Hüttenkunde, Metallbereitung.

Section IV: Chemische Industrie der organischen Substanzen:

Brotfabrication, Stärkofabrication, Stärkemehlfabrication, Stärke-zuckerfabrication, Abwässer, Conservirung der Nahrungsmittel, Farbstoffe, Färberei, Zeugdruck, Fettstoffe, Seifen, Kerzen, Glycerin, Parfümerie, Cellulose und Papiere, Leder und Felle, Leime, nichtelektrische Beleuchtung.

Section V: Zuckerfabrication.

Section VI: Industrie der Gährungsgewerbe:

Alkohol, Branntwein, Weine, Biere, Obstweine, Essig, Hefe, Malz.

Section VII: Production der Culturgewächse:

Boden, Dünger, Ernährung des Viehes, Molkerei.

Section VIII: Hygiene, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Section IX: Photographie.

Section X: Elektrochemie.

Die Unterzeichneten haben es auf Wunsch des Hrn. Moissan übernommen, in Deutschland ein Organisationscomité zu bilden, welches die Fachgenossen zu dem Besuche des Congresses und insbesondere auch dazu anregen soll, Vorträge auf demselben zu halten. Angesichts der Bedeutung, welche der IV. internationale Congress für angewandte Chemie besonders durch seine Verbindung mit der Säcular-Weltausstellung in Paris gewinnt, erscheint eine starke Bethheiligung der deutschen Chemiker dringend erwünscht.

Wir bitten daher um recht zahlreiche Anmeldungen zum Eintritt in das Organisationscomité (bzw. in die Abtheilung Deutschland des Congresses), damit dasselbe seine Arbeiten aufnehmen kann. Solche Anmeldungen, ebenso diejenigen von Vorträgen nimmt jeder der Unterzeichneten gern entgegen.

Hr. Geheimer Regierungsrath Prof. Dr. Emil Fischer hat bereits gütigat zugesagt, das Ehrenpräsidium des Organisationscomités übernehmen zu wollen.

Wir bemerken noch, dass, wie bei den früheren Congressen, als Geschäftssprache die deutsche, französische und englische vorgesehen sind.

Prof. Dr. A. Herzfeld,
Berlin-Grunewald,
Gillstr. 12.

Prof. Dr. Ferdinand Fischer,
Göttingen,
Wilhelm Weberst. 27.

Dr. H. Claassen,
Dormagen a. Rhein.

Ferner giebt der Schriftführer Kenntniss von einem Rundschreiben, das einen bei Gelegenheit der Pariser Weltausstellung abzuhaltenden internationalen Congress für Physik betrifft. Dieser Congress wird auf Anregung der »Société française de physique« in Paris am 6. bis 12. August 1900 tagen. Anmeldungen dazu oder sonstige Mittheilungen sind an die Adressen der Herrn Secretäre:

M. Ch. Ed. Guillaume, Pavillon de Breteuil, Sèvres (Seine-et-Oise),
M. Lucien Poincaré, 105 bis, Boulevard Raspail, Paris,
zu richten.

Endlich legt der Schriftführer das folgende, auf eine Ehrung des kürzlich verstorbenen Ehrenmitgliedes unserer Gesellschaft, Hrn. Ch. Friedel, bezügliche Rundschreiben vor:

Un certain nombre d'amis et d'élèves de Mr. Friedel ont pensé à rendre un pieux hommage à sa mémoire en plaçant son buste à la Sorbonne et faisant exécuter sa photographie en grand format.

Mr. Urbain ancien élève du laboratoire qui a reproduit avec talent les traits de Schützenberger a accepté de faire la maquette du buste. Pour faire exécuter le buste en marbre la dépense est évaluée à environ 3000 francs. Nous espérons que vous voudrez bien vous associer à cette manifestation en l'honneur du Maître éminent dont la science, la droiture de caractère et l'affabilité avaient au rallier tant de sympathies.

Les souscriptions doivent être adressées à Mr. Charon au laboratoire de Chimie Organique à la Faculté des Sciences.

Chaque souscripteur recevra un exemplaire de la photographie en grand format.

Béhal, Edouard Grimaux, Ernest Charon,
Maître de Conférences de l'Institut. Docteur es sciences, Chef
à la Sorbonne. des Travaux du laboratoire
de Chimie organique.

Als ausserordentliche Mitglieder werden verkündet die HHrn.:

Jowitschitsch, Prof. Dr., Belgrad;
Rössler, P., Göttingen;
Schröder, H., Berlin;
Heide, Dr. C. von der, Charlottenburg;
Becker, E.,
Cammerloher, M. von, }
Dilthey, W., } Erlangen;
Eberhard, R., }
Merl, T., }
Ulbricht, J., }
Mothé, E., Mülhausen;
Kürsten, Dr., Leipzig;
Reinke, Prof. Dr. O., Braunschweig;
Wilberg, E., Charlottenburg;
Esch, W., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Herbst, Carl, }
Litterer, Gustav, } Freiburg, Schweiz (durch
Wildt, Heinrich, } A. Bistrzycki u. F. Cebrian);
Nowakowski, Leon, }
Deiss, Eugen, Stuttgart, Eugenstr. 4 (durch C. Häusser-
mann und P. Jacobson);
Grossmann, A., Dresden-A., Eliasstr. 4 (durch W. Hempel
und F. Forster);
Wisbar, Dr. G., Berlin NW., Spenerstr. 14 (durch P.
Jacobson und F. Sachs);
Lücke, Georg, Berlin NW., Gerhardstr. 8 (durch C. Harries
und F. Hübner);
Lange, A. E., Brückenstr. 5, }
Brunswig, R., Hauptstr. 116, } Heidelberg (durch
Strauss, E., Kettengasse 7, } E. Knoevenagel und
Speyer, E., Landhausstr. 6, } L. Gattermann);
Riffert, L., Neugasse 12a, }

Bosch, Dr. Carl, Ludwigshafen, Badische Anilin- und Soda-Fabrik (durch W. Schmitz und H. Bucherer);
 Grüttesien, Dr. Wilhelm, Elberfeld, Königstr. 168a (durch Fr. Fischer und H. Janassen);
 Voswinkel, Dr. Hugo, Privatdocent, Berlin W., Nürnbergerstr. 2 (durch R. Wolfenstein und J. Fränkel);
 Reder, Oskar, Thalstr. 3, } Jena (durch
 Buffleb, Hermann, Kahlaischestr. 1, } P. Duden und
 Smyth, Morland, Am Steiger 1, } P. Rabe);
 Robertson, Karl-Alexanderplatz 5,
 Wernick, Dr. Walter, Stralsund, Zucker-Act.-Fabrik (durch C. Liebermann und R. Wolfenstein);
 Moritz, Carl, Neu-Ruppin, Rheinsbergerstr. 12 (durch C. Liebermann und R. Wolfenstein).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; herausgegeben von F. B. Ahrens. IV. Band. 5. Heft: Ueber das Aluminium und seine Verwendung; von Emil Milde. Stuttgart 1899.
 974. M. M. Richter. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. 2. u. 3. Lfrg. Hamburg und Leipzig 1899.
 976. Schoedler, Friedrich. Das Buch der Natur. 23. Aufl. II, 1: Chemie von H. Böttger. Braunschweig 1899.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Auszug aus dem
 Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 19. Juli 1899.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Landolt, E. Buchner, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van 't Hoff, C. Liebermann, A. Pinner, C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 34. Der Vorstand genehmigt einen Vertrag, welcher mit der Verlagsbuchhandlung Leop. Voss in Hamburg betreffs des Commissions-Verlags der Beilstein-Ergänzungsbände abzuschliessen ist.

37. Der Vorstand nimmt folgende Anträge auf Ernennung von Ehrenmitgliedern entgegen, welche — den Bestimmungen des § 7 der Statuten entsprechend — rechtzeitig eingegangen und genügend unterstützt sind und demgemäss auf die Tagesordnung der nächsten ordentlichen General-Versammlung gesetzt werden:

»Die Unterzeichneten schlagen vor,

Lord Rayleigh in London und
Prof. W. Ramsay in London

zu Ehrenmitgliedern der Deutschen chemischen Gesellschaft zu wählen.

A. von Baeyer, E. Buchner, E. Fischer, R. Fittig,
J. H. van 't Hoff, G. Kraemer, H. Landolt,
C. Liebermann, W. Nernst, W. Ostwald, A. Pinner,
C. Schotten, F. Tiemann.«

»Die Unterzeichneten schlagen Hrn.

Prof. Wilhelm Hittorf in Münster

zum Ehrenmitglied der Deutschen chemischen Gesellschaft vor.

E. Buchner, E. Fischer, S. Gabriel, J. H. van 't Hoff,
F. Kohlrausch, H. Landolt, C. Liebermann, W. Ostwald,
A. Pinner, F. Tiemann.«

»Die Unterzeichneten schlagen Hrn.

Henri Moissan in Paris

zum Ehrenmitgliede der Deutschen chemischen Gesellschaft vor.

E. Buchner, Th. Diehl, E. Fischer, S. Gabriel,
J. H. van 't Hoff, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner,
C. Schotten, H. Thierfelder, F. Tiemann, H. Wichelhaus,
W. Will, O. N. Witt.«

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Mittheilungen.

327. W. Marckwald und Alex. Mo. Kenzie:
Ueber eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer
Verbindungen in die activen Bestandtheile.

(Vorläufige Mittheilung.)

Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Seitdem Pasteur in den fünfziger Jahren dieses Jahrhunderts seine berühmten Methoden zur Spaltung der Traubensäure in die optisch-activen Weinsäuren aufgefunden hat, ist zwar besonders durch die van't Hoff-Le Bel'sche Hypothese die Theorie seiner Entdeckungen geklärt und durch die Anwendung seiner Methoden auf andere Verbindungen das Beobachtungsmaterial beträchtlich vermehrt und die Methoden selbst vervollkommen worden, aber alle Versuche, neue Methoden zur Spaltung racemischer Verbindungen zu ermitteln, sind erfolglos¹⁾ gewesen. Pasteur hat bekanntlich auf drei verschiedenen Wegen die Spaltung erreicht.

Die erste Methode ist eine rein mechanische und nur in denjenigen Fällen anwendbar, in welchen die optisch-activen Bestandtheile sich nicht zur Racemverbindung vereinigen, sondern getrennt und in so deutlich enantiomorphen Formen krystallisiren, dass sich die einzelnen Krystallindividuen durch Auslesen von einander sondern lassen.

Der zweite Weg besteht in der Benutzung biochemischer Vorgänge. Es handelt sich hier nicht eigentlich um eine Spaltung der racemischen Verbindung in die Componenten, sondern um die Zerstörung des einen Bestandtheiles durch eine Vergärung, welche den anderen Bestandtheil ganz oder theilweise unangegriffen lässt.

E. Fischer²⁾ hat diese Vorgänge in neuester Zeit durch das Studium der Enzymwirkung auf asymmetrische Verbindungen weiterhin geklärt und im Sinne der stereochemischen Hypothese theoretisch gedeutet.

Die dritte Methode besteht im Wesentlichen in der Combination einer racemischen Säure (oder Basis) mit einer optisch-activen Basis (oder Säure) zu einem Salzgemenge, welches bei verschiedenen Lös-

¹⁾ Kipping und Pope, Proc. Chem. Soc. 1897/98, 113, haben die Auffindung einer solchen Methode kurz angedeutet, ohne indessen nähere Mittheilungen folgen zu lassen.

²⁾ Vergl. besonders Zeitschr. für physiol. Chem. 26, 60—87.

lichkeitsverhältnissen der beiden Salze durch fractionirte Krystallisation mehr oder minder vollkommen entmischt werden kann. Die Theorie dieser Methode hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Chwolle¹⁾ auf Grund experimenteller Untersuchungen kürzlich dargehan. Es wurde gezeigt, dass nicht, wie Pasteur angenommen hatte, eine verschiedene Affinität zwischen den beiden optisch-activen Säuren und einer optisch-activen Base besteht, sondern dass diese Affinität im Einklang mit dem heutigen Affinitätsbegriff die gleiche ist, die Spaltung aber lediglich auf der Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften der beiden Salze beruht.

Durch dieses Ergebnis wurde nun jeder Zusammenhang zwischen der zweiten und dritten Pasteur'schen Methode aufgehoben. Letztere hat im Wesentlichen eine physikalische, erstere dagegen eine chemische Grundlage. Es fragte sich daher, ob sich nicht auch durch chemische Vorgänge einfacherer Art, als die von Pasteur benutzten biochemischen sind, eine Spaltung der racemischen Verbindungen in die optisch-activen Bestandtheile erreichen lassen würde. Die stereochemische Hypothese liess solche chemische Vorgänge als wohl möglich erscheinen, und ein erster Versuch, über den im Folgenden berichtet werden soll, hat die Voraussicht bestätigt.

Zwei entgegengesetzt optisch-active Verbindungen müssen sich im Allgemeinen in allen chemischen Umsetzungen durchaus gleich verhalten. Dies gilt aber dann nicht mehr, wenn sich die Reaction zwischen ihnen und einer asymmetrischen Verbindung vollzieht. Handelt es sich um chemische Vorgänge, welche, wie die Salzbildung, lediglich von der Affinitätsgrösse der Säure und Base abhängen, so wird sich ein Unterschied nicht bemerkbar machen. Dagegen ist ein um so beträchtlicherer Unterschied zu erwarten, je mehr der Verlauf der Reaction ihrer Natur nach von der räumlichen Lagerung der Atome im Moleküle der reagirenden Verbindungen abhängig ist. Eine solche Reaction scheint unter Anderen in besonders hohem Maasse die Esterbildung zu sein.

Diese Ansicht stützt sich vornehmlich auf die Gesetze der Esterbildungsgeschwindigkeit der Fettsäuren, welche Mentschutkin²⁾ aufgefunden hat. Während isomere, aliphatische Säuren nahezu gleiche Affinitätsgrössen besitzen, sich auch beim Erhitzen mit Alkoholen unter gleichen Bedingungen bei hinreichender Erhitzungsdauer nahezu bis zur gleichen Grenze zu verestern vermögen, ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Esterbildung vollzieht, ausserordentlich von der Structur des Kohlenstoffskelettes der Säure ab-

¹⁾ Diese Berichte 81, 733.

²⁾ Journ. d. russ.-chem. Ges. 18, 573.

hängig. Die Esterbildungsgeschwindigkeit ist bei den Säuren von der Form $R \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ etwa doppelt so gross, wie bei den Säuren $R_1R_2CH \cdot CO_2H$, und um ein Vielfaches grösser, als bei den Säuren von der Form $R'R''R'''C \cdot CO_2H$. Diese Erscheinung lässt sich nun am leichtesten deuten, wenn man annimmt, dass bei den letzteren Säuren durch räumliche Verhältnisse in den Molekülen die Esterbildung erschwert wird. Bei den orthosubstituirten, aromatischen Säuren macht sich die sterische Behinderung im Esterbildungsprocess in noch stärkerem Maasse geltend, sodass V. Meyer bekanntlich feststellen konnte, dass diorthosubstituirte Säuren sich unter gewissen Bedingungen überhaupt nicht mehr verestern lassen, unter denen sich andere Säuren fast glatt verestern. Diese Beobachtungen hat V. Meyer¹⁾ bereits durch die stereochemische Hypothese gedeutet.

Solche Ueberlegungen machten es wahrscheinlich, dass die Esterbildungsgeschwindigkeit zweier entgegengesetzt optisch-activer Säuren gegenüber einem und demselben optisch-activen Alkohol nicht die gleiche sein würde. Diese Frage liess sich durch einen einfachen Versuch entscheiden. Zu dem Zwecke wurden äquimolekulare Mengen von racemischer Mandelsäure und Menthol eine Stunde lang auf 155° erhitzt und die unveresterte Säure aus dem Reactionsproducte isolirt. Dieselbe erwies sich als linksdrehend. Daraus ergab sich, dass *l*-Mandelsäure sich mit *l*-Menthol langsamer verestert, als *d*-Mandelsäure.

Damit schien nun ohne Weiteres ein neuer Weg zur Spaltung der *r*-Mandelsäure gegeben, der namentlich eine leichte Gewinnung der *d*-Säure gestatten sollte. Denn man brauchte, so war zu erwarten, den gebildeten Ester nur zu verseifen, die zurückgewonnene Säure von Neuem unvollkommen zu verestern u. s. f., um schliesslich zur reinen *d*-Säure zu gelangen. Es ist auch wohl nicht zu bezweifeln, dass dieser Weg im Allgemeinen zum Ziele führen wird.

Im speciellen Falle versagte er aus einem Grunde, der lediglich in den besonderen Verhältnissen des von uns gewählten Beispiels lag. Als nämlich der gebildete Mandelsäurementhylester verseift wurde, erwies sich die regenerirte Säure keineswegs als rechtsdrehend, zeigte vielmehr eine, wenn auch sehr geringe, Linksdrehung. Die Erklärung für diese unerwartete Erscheinung liegt in der Unbeständigkeit der Mandelsäure. Wir überzeugten uns leicht, dass schon andauerndes Erhitzen der Mandelsäure auf 100° eine merkliche Zersetzung derselben bewirkt. Nun sind aber *d*-Mandelsäure-*l*-menthylester und *l*-Mandelsäure-*l*-menthylester nicht mehr Spiegelbildformen, werden sich also in physikalischen und chemischen Eigenschaften von einander unterscheiden können, demnach auch in ihrer Zersetzung.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1530; 28, 1254.

lichkeit. Das obige Versuchsergebniss wird sich also am einfachsten so deuten lassen, dass der zunächst in reichlicherer Menge entstandene *d*-Mandelsäureester in ungefähr gleichem Maasse schneller complicirt zersetzt worden ist, als er den *l*-Mandelsäureester an Bildungsgeschwindigkeit übertraf.

Ein Versuch, der bei niedrigerer Temperatur, im siedenden Wasserbade, angestellt wurde, hatte kein wesentlich anderes Ergebniss.

Da wir von dem einmal gewählten Beispiel aus äusseren Gründen zunächst nicht abgehen wollten, haben wir uns damit begnügt, auf dem angedeuteten Wege die *l*-Mandelsäure zu gewinnen. Ueber die Einzelheiten unseres Verfahrens wird weiter unten berichtet werden.

Die theoretischen Betrachtungen, von welchen unsere Versuche beeinflusst waren, banden uns nicht an die Reaction der Esterbildung. Eine zweite Reaction, welche in einem engen Zusammenhang mit dieser zu stehen scheint, wenn derselbe auch noch theoretisch dunkel ist, ist die Esterverseifung. Zwar hat Reicher¹⁾, der die Verseifungsgeschwindigkeit der Fettsäureester studirt hat, festgestellt, dass diese ganz anderen Gesetzen folgt, als die Esterbildungsgeschwindigkeit, andererseits aber hat V. Meyer bei den Estern der aromatischen Reihe feststellen können, dass diejenigen Ester sich leichter verseifen, welche sich schneller bilden. Wenn diese letztere Regel sich in unserem Falle bestätigen sollte, und wenn wirklich die *d*-Mandelsäure sich schneller, als die *l*-Mandelsäure mit *l*-Menthol veresterte, so konnte vielleicht das Gemisch der Ester, welches bei vollkommener Verseifung eine schwach linksdrehende Mandelsäure geliefert hatte, bei unvollkommener Verseifung rechtsdrehende Säure liefern. Das ist in der That der Fall. Wenn man das Estergemisch, welches bei einstündigem Erhitzen von *r*-Mandelsäure mit *l*-Menthol entsteht, mit Alkali in zwei Fractionen verseift, so ist das erste Verseifungsproduct rechtsdrehend, das zweite linksdrehend.

Im experimentellen Theil ist das zahlenmässige Ergebnis, wie es sich in einem einzelnen, mit grösseren Mengen des Materials ausgeführten Versuche dargestellt hat, mitgetheilt. Wir sind uns wohl bewusst, dass unsere Untersuchung zunächst ein rein theoretisches Interesse hat. Für die Spaltung optisch-activer Säuren wird die Methode praktisch kaum in Betracht kommen. Dagegen fehlt es bisher an einer Methode, um optisch-active Alkohole ohne die Mithilfe von Organismen zu gewinnen. Es ist allerdings gelegentlich²⁾ der Vorschlag gemacht worden, racemische Alkohole nach Art des

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 257.

²⁾ Vergl. A. Wohl, diese Berichte 31, 2894.

Pasteur'schen Verfahrens so zu spalten, dass man Ester mit optisch-activen Säuren darstellt und diese durch Krystallisation trennt. Aber dieses Verfahren dürfte an der Schwierigkeit, krystallisierte Säureester zu erhalten, in den meisten Fällen scheitern. Eine erfolgreiche Anwendung hat es bisher nicht erfahren. Für die Spaltung racemischer Alkohole dürfte sich unsere Methode daher auch praktisch bewähren.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass ähnlich wie die Ester-Bildung und -Verseifung auch andere Reactionen zu ähnlichen Spaltungsversuchen herangezogen werden können. Es sei hier nur an die Acetal- und an die Amid-Bildung erinnert.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche fortzusetzen, und bitten, uns die ungestörte Durcharbeitung unserer Methode vorläufig noch allein überlassen zu wollen.

Experimenteller Theil.

50 g *r*-Mandelsäure und 50 g Menthol wurden eine Stunde lang im lose bedeckten Kolben in einem Paraffinbade auf 155° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit wäsrigem, verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt und das Ungelöste, unverändertes Menthol und Mandelsäurementhylester, mit Aether aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung wurde mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, um etwa gelöstes Menthol und Spuren von gebildetem Mandelsäureamid zu entfernen, und dann mit Schwefelsäure übersättigt, um die Mandelsäure in Freiheit zu setzen. Dieselbe wurde quantitativ mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abgedampft. Es hinterblieben 33.8 g Mandelsäure. Die spezifische Drehung derselben betrug $[\alpha]_D = -3.3^\circ$. Daraus berechnet sich, dass die Säure 0.72 g *l*-Mandelsäure enthielt.

Um in diesem Gemisch die *l*-Säure anzureichern, wurde die ganze Masse in 30 ccm Wasser in der Hitze gelöst. Das Auskrystallisierte zeigte nur eine geringe Linksdrehung. Es wurde nochmals aus 20 ccm heissen Wassers umkrystallisiert, und so 14.4 g völlig inactive Mandelsäure abgeschieden. Die vereinigten Mutterlaugen wurden bis auf ca. 15 ccm abgedampft und gaben dann eine neue Krystallisation, welche nach dem Absaugen und Waschen mit einigen ccm Eiswasser völlig inactiv war. Ihr Gewicht betrug 8 g.

Um noch grössere Mengen der inactiven Säure zur Abscheidung bringen zu können, wurde die in der Mutterlange verbliebene Säure in das Magnesiumsalz übergeführt, weil *r*-mandelsaures Magnesium, namentlich in heissem Wasser, viel schwerer löslich ist, als das Salz der activen Säuren. Die Mutterlange wurde daher verdünnt, mit Magnesiumcarbonat gekocht, abfiltrirt und wieder auf ca. 15 ccm abgedampft. Dabei schied sich fast inactives Salz ab. Dasselbe wurde

abgesogen, nochmals in Wasser gelöst und die Lösung bis auf einige ccm abgedampft. Das nunmehr ausgeschiedene Salz wurde abgesogen und war völlig inactiv. Das Gewicht betrug 6.5 g.

Die Mutterlaugen des Magnesiumsalzes wurden vereinigt. Ihr Volumen betrug 19.5 ccm. Die Lösung zeigte im 1 dm-Rohr einen Drehungswinkel von $3^{\circ}56'$. Daraus folgt, dass die Lösung 0.767 g *l*-mandelsaures Magnesium enthielt, während sie, wenn keine active Säure verloren gegangen war, 0.775 g enthalten konnte. Die Lösung wurde nun zur Trockne verdampft und wieder mit ca. 20 ccm Wasser aufgenommen. Dabei blieben noch 0.6 g fast inactives Magnesiumsalz ungelöst. Aus der Lösung wurde der Rest der Mandelsäure nahezu quantitativ durch Cadmiumsulfatlösung als Cadmiumsalz gefällt, dessen Gewicht 1.3 g betrug. Eine ganz kleine Menge der Säure blieb in Lösung und wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Aether extrahirt. Der ätherische Extract wurde mit einigen Tropfen Ammoniak gelöst und nach dem Verdunsten des Ammoniaküberschusses gleichfalls durch Cadmiumsulfat gefällt. Die wenige Centigramme betragende Fällung wurde mit der Hauptmenge des Cadmiumsalzes vereinigt und diese, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung wurde vom Schwefelcadmium abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ca. 1 g noch unreine *l*-Mandelsäure. Da es uns jetzt weniger auf eine quantitative Gewinnung dieser Säure als auf völlige Reindarstellung derselben ankam, wurde sie noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt und so durchaus rein gewonnen. Der Schmelzpunkt lag bei $132-133^{\circ}$ und eine Lösung von 2.130 Volumprocenten zeigte im 2 dm-Rohr einen Drehungswinkel $\alpha_D^{23^{\circ}} = -6.53^{\circ}$. Daraus folgt $[\alpha]_D^{23^{\circ}} = -153.8^{\circ}$. Walden¹⁾ giebt für *l*-Mandelsäure folgende Daten: Schmp. $131-132^{\circ}$; $[\alpha]_D^{22^{\circ}} = -153.06^{\circ}$ für $c = 2.45$.

Das Gemisch der beiden Mandelsäurementhylester, welches, wie oben erwähnt, mit dem unveresterten Menthol in ätherischer Lösung vereinigt war, sollte nunmehr fractionirt verseift werden: Mehrere unter sonst gleichen Bedingungen angestellte Vorversuche hatten ergeben, dass bei völliger Verseifung des Estergemisches eine Mandelsäure resultirte, bei der eine Linksdrehung von einigen Minuten in höchst concentrirter Lösung festgestellt werden konnte, sodass die specifische Drehung einige Zehntelgrad betrug. Zur fractionirten Verseifung nun wurde das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbliebene Gemenge der Ester mit Menthol in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 3.5 g Kalihydrat bis zur nahezu neutralen Reaction einige Stunden gekocht. Die Lösung wurde dann abgedampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die wässrige Lösung wurde von

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 706.

dem erstarrten Gemisch des Menthol und noch unverseiften Mentylesters abgegossen und zur Verjagung des gelösten Menthol auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Schwefelsäure versetzt und ausgethert. Die Aetherlösung hinterliess beim Abdampfen 8.7 g Mandelsäure, deren spezifische Drehung $[\alpha]_D = + 3.1'$ betrug. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0.164 g *d*-Säure. Auf die Reindarstellung dieser Säure nach dem vorher beschriebenen Verfahren wurde vorläufig verzichtet.

Der noch unverseift gebliebene Mentylester wurde schliesslich mit überschüssigem alkoholischen Kali verseift, die alkalische Lösung wie eben angegeben vom Menthol getrennt und daraus die Mandelsäure in derselben Weise quantitativ gewonnen. Ihre Menge betrug 2.7 g und die spezifische Drehung $[\alpha]_D = - 10.4^\circ$. Die Säure enthielt demnach 0.188 g *l*-Mandelsäure, wie erwartet, etwas mehr, als die erste Fraction an *d*-Säure enthielt.

Berücksichtigt man, dass von 50 g Mandelsäure ausgegangen war, dass davon 33.8 g unverestert blieben, dass aus dem Ester 8.7 g + 2.7 g = 11.4 g Säure zurückgewonnen wurden, so ergibt sich ein Verlust von 4.8 g, der viel zu gross ist, um durch Versuchsfehler erklärt zu werden. Vielmehr ist derselbe auf Zersetzung der Mandelsäure und ihrer Ester in der Hitze zurückzuführen, wie denn auch der Geruch nach Benzaldehyd in den Reactionsproducten unverkennbar war.

Berlin, den 23. Juli 1899.

328. G. v. Knorre und K. Arndt: Ueber die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Zur quantitativen Bestimmung des Stickoxyds können nach Clemens Winkler ¹⁾ folgende 3 Reactionen dienen:

1. Das Stickoxyd wird durch Eisenoxydulsalzlösungen absorbirt.
2. Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kalium oxydirt Stickoxyd zu Salpetersäure; die verbrauchte Menge Permanganat wird durch Titration bestimmt.
3. Durch Mischen mit Luft oder Sauerstoff wird Stickoxyd in Stickstoffdioxyd verwandelt.

Die Absorption durch Eisenoxydulsalzlösung und das Messen der eingetretenen Volumverminderung ist nicht anwendbar, wenn

¹⁾ Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, II, 310.

andere Gase vorhanden sind, welche gleichzeitig absorbirt werden z. B. Stickoxydul¹⁾.

Die Titrationsmethode erschien uns für die Untersuchung kleiner Gasmenngen (von etwa 20 ccm) ungeeignet.

Aus der durch Mischen mit Luft oder Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser eintretenden Contraction lässt sich das Stickoxyd nicht mit Genauigkeit bestimmen²⁾. Dagegen lässt sich durch Titration der bei diesem Vorgange entstehenden Salpetersäure nach den Verfahren von Schlösing³⁾ und von Reichardt⁴⁾ die Bestimmung von Stickoxyd genau durchführen; indessen sind diese Verfahren als umständlich zu bezeichnen.

Wir versuchten nun, die Reactionen zwischen Stickoxyd und Wasserstoff zur quantitativen Bestimmung des Stickoxyds zu verwenden. Ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff wird durch den elektrischen Funken nicht entzündet; bei Gegenwart von viel Stickoxydul explodirt zwar das Gemisch heftig, aber die Verbrennung ist dennoch unvollständig⁵⁾. Ueber die Einwirkung von Platinschwamm und Palladiumschwamm macht Winkler folgende Angaben:

Stickoxyd giebt mit Wasserstoff, in feinem Strahl auf erhitztem Platinschwamm geleitet, Wasser und Ammoniak unter Erglühen des Platinschwammes⁶⁾.

An anderer Stelle⁷⁾ sagt Winkler etwa: Führte man das Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff durch eine erhitzte, mit Palladiumasbest gefüllte Capillare, so gelang es schwierig, alles Stickoxyd zu Stickstoff zu reduciren. Ausserdem wurde namentlich im Anfang reichlich Ammoniak gebildet. Unter solchen Umständen war die Erlangung richtiger und constanter Zahlen nicht wohl möglich.

¹⁾ Der Versuch, das Stickoxydul durch Schütteln mit Wasser zu entfernen, misslang, weil einerseits auch Stickoxyd in nicht zu vernachlässigender Menge absorbirt und andererseits Stickoxydul nicht leicht vollständig von Wasser aufgenommen wird. Ein Gemisch von 9.2 ccm Stickoxyd mit 7.8 ccm Stickoxydul ergab nach wiederholtem Schütteln mit Wasser und Messen der Contraction als Volumen des jeweiligen Restes 11.0 ccm, 9.8 ccm, 9.6 ccm, 9.8 ccm, 9.2 ccm, 8.7 ccm.

²⁾ Winkler, *Industriegase*, II, 313.

³⁾ *Journal für prakt. Chemie* 62, 142.

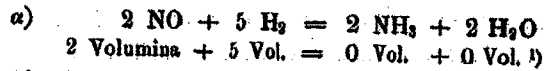
⁴⁾ *Zeitschrift für analyt. Chemie* 9, 24.

⁵⁾ Bunsen, *Gasometrische Methoden*, 2. Aufl. S. 96 und 348.

⁶⁾ *Industriegase*, I, 92.

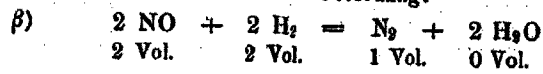
⁷⁾ *Industriegase*, II, 313.

Ammoniak entsteht aus Stickoxyd und Wasserstoff nach der Gleichung:



Also beträgt die eintretende Contraction das $3\frac{1}{2}$ -fache Volumen des vorhandenen Stickoxyds.

Stickstoff entsteht nach der Gleichung:



Hier beträgt die Contraction das $1\frac{1}{2}$ -fache Volumen des Stickoxyds. Verlaufen die Reactionen α und β neben einander, so lässt sich aus der beobachteten Contraction berechnen, wieviel von einem gemessenen Volumen Stickoxyd nach Gleichung α und wieviel nach β umgewandelt worden ist.

Bei einer Anzahl von Versuchen leiteten wir Mischungen von Stickoxyd mit dem dreifachen Volumen Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen durch eine Winkler'sche Palladiumasbestcapillare und erhielten stets für die Contraction Zahlen, die zwischen den nach α und β berechneten Werthen lagen. Berechneten wir aus den beobachteten Contractionen, wieviel Procent des Stickoxyds jedes Mal in Ammoniak übergeführt wurden, so ergab sich — je nach den Versuchsbedingungen — 21 pCt., 37 pCt., 58 pCt., 62 pCt., 66 pCt. Zur Controlle der Berechnung wurde bei einigen Versuchen die Menge des gebildeten Ammoniaks durch Titration direct ermittelt und auch die Menge des verbrauchten Wasserstoffes bestimmt; die Uebereinstimmung mit der Berechnung war in jedem Falle befriedigend. Eine quantitative Ueberführung des Stickoxyds in Ammoniak gelang demnach in keinem Versuche, vielmehr wurden im günstigsten Falle nur 66 pCt. des Stickoxyds zu Ammoniak reducirt. Aus diesem Grunde soll eine nähere Beschreibung der angewandten Versuchsbedingungen an dieser Stelle unterlassen werden; es sei nur erwähnt, dass die Temperatur des Palladiumasbestes von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaction ist. War einmal eine stärkere Contraction eingetreten, so enthielt der Gasrest kein Stickoxyd mehr.

Da wir nun das Stickoxyd nicht vollständig in Ammoniak umwandeln konnten, so suchten wir das Gemisch von Stickoxyd und Wasserstoff einer so hohen Temperatur auszusetzen, dass etwa entstehendes Ammoniak gleich zerlegt würde, und leiteten das Gas durch eine zur Hellrothgluth erhitzte Drehschmidt'sche Platin-

¹⁾ Wenn genügend Wasser vorhanden ist, um das gebildete Ammoniak zu absorbiren.

capillare ¹⁾. Ein vorläufiger Versuch ergab, dass hier die Contraction etwa das $1\frac{1}{2}$ -fache Volumen des angewandten Stickoxyds betrug und kein Ammoniak gebildet wurde. Es schien also die Reaction nach Gleichung β zu verlaufen.

Zur genauen Prüfung des Vorganges wurden gemischt:

Stickoxyd ²⁾	42.8 ccm
mit Wasserstoff ³⁾ zum Gesamtvolumen	91.9 ccm

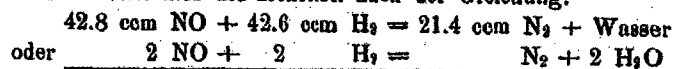
Das Gasgemenge wurde sehr langsam durch die rothglühende Platincapillare geleitet; sein Volumen verminderte sich auf 27.9 ccm

dieser Rest wurde mit Luft gemischt zum Gesamtvolumen 44.4 ccm.

Nachdem 12.4 ccm elektrolytisch hergestelltes Knallgas zugesetzt waren, explodirte das Gemenge durch den Funken.

Das Volumen verminderte sich auf	34.6 ccm
folglich betrug die Contraction in der Platincapillare	64.0 ccm
der verbrauchte Wasserstoff ⁴⁾	42.6 ccm
der gebildete Stickstoff	21.4 ccm.

Es verlief also die Reaction nach der Gleichung:



Aus der Contraction von 64.0 ccm ergibt sich das Volumen des Stickoxyds zu $64 \times \frac{2}{3} = 42.7$ ccm.

In einem anderen Falle wurden 23.8 ccm Stickoxyd mit 24.9 ccm Wasserstoff gemischt; die Contraction betrug in Uebereinstimmung mit der Berechnung 35.7 ccm.

Wenn anfänglich eine unzureichende Menge Wasserstoff vorhanden war, so kann man durch nachträgliches Zufügen von Wasserstoff und erneutes Leiten durch die Platincapillare die Reaction nach β zu Ende führen. So wurden gemischt: Wasserstoff 19.8 ccm mit Stickoxyd zum Gesamtvolumen von 64.8 ccm
 Volumen nach dem Leiten durch die Platincapillare 33.6 ccm
 nach Zusatz von Wasserstoff 72.0 ccm
 nach erneutem Leiten durch die Capillare 35.6 ccm
 folglich betrug die Contraction $31.2 + 36.4 =$ 67.6 ccm
 berechnet $\frac{2}{3} \times 45.0 =$ 67.5 ccm.

Bei rascherem Leiten des Gasgemisches durch die Platincapillare wird leicht Ammoniak in nicht zu vernachlässigender Menge gebildet;

¹⁾ Drehschmidt, diese Berichte 21, 3245.

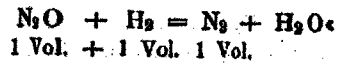
²⁾ Aus reinem Kaliumnitrat mit frisch ausgekochter salzsaurer Eisenchloridlösung hergestellt.

³⁾ Aus reinem Zink und Schwefelsäure in einer Hempel'schen Gaspipette entwickelt.

⁴⁾ $(91.9 - 42.8) - \frac{2}{3}(44.4 - 34.6) = 42.6$ ccm.

aus diesem Grunde wurde die Contraction bei mehreren Versuchen bis zu etwa 10 pCt. zu gross gefunden. Eine unerlässliche Bedingung für die Erlangung richtiger Ergebnisse ist daher ein vorsichtiges, langsames Leiten des Gasgemisches durch die hellroth glühende Platincapillare.

Die Anwendung der Drehschmidt'schen Capillare erlaubt es, Stickoxyd auch neben Stickoxydul zu bestimmen. »Führt man«, sagt Winkler¹⁾, ein Gemenge von Stickoxydul und überschüssigem Wasserstoff durch ein glühendes Rohr, das in diesem Falle nur mässig erhitzt zu sein braucht, so erfolgt eine Umsetzung nach der Gleichung:



Die Contraction ist also gleich dem Volumen des Stickoxyduls. Wir stellten Stickoxydul aus Hydroxylaminchlorid und überschüssiger Eisenchloridlösung her. Wegen der Leichtlöslichkeit des Stickoxyduls in Wasser wurde von nun an über Quecksilber gearbeitet. 10 ccm des so hergestellten Stickoxyduls ergaben mit 21.1 ccm Wasserstoff gemischt durch eine glühende Platincapillare geleitet eine Volumverminderung von 10.5 ccm. Da Stickoxyd mit Wasserstoff durch die Drehschmidt'sche Capillare geleitet, die $1\frac{1}{2}$ -fache Contraction giebt, so lässt sich bei einem Gemenge von Stickoxyd und Stickoxydul aus der Contraction die Zusammensetzung berechnen. Mische ich x ccm Stickoxyd mit y ccm Stickoxydul, so ist:

$$\begin{array}{l} x + y = V \text{ (Volumen des Gemisches),} \\ 1.5x + y = C \text{ (Contraction beim Leiten durch die Platin-} \\ \text{capillare),} \end{array}$$

$$\text{folglich} \quad x = 2(C - V).$$

Eine Controlle ist durch Ermittlung des verbrauchten Wasserstoffes und des entstandenen Stickstoffes gegeben.

Um die Zuverlässigkeit dieser analytischen Methode zu erproben, wurden gemessene Volumina von Stickoxyd und Stickoxydul in 2 verschiedenen Verhältnissen gemischt und aus der Contraction die Zusammensetzung des Gemenges berechnet.

1. Es wurden gemischt 11.9 ccm NO mit 9.3 ccm N_2O , dazu 23.8 ccm H_2 . Contraction nach dem Leiten durch die glühende Platincapillare 27.4 ccm. Daraus wurde die Zusammensetzung berechnet: 12.4 ccm NO + 8.8 ccm N_2O .

2. Gemischt 16.3 ccm NO mit 5.1 ccm N_2O , dazu 22.9 ccm H_2 . Contraction 29.9 ccm. Daraus berechnet:
17.0 ccm NO + 4.4 ccm N_2O

¹⁾ Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 2 Aufl., S. 168.

3. Gemischt 5.0 ccm NO + 14.7 ccm N₂O, dazu 24.0 ccm H₂. Contraction 22.2 ccm, daraus berechnet:
5.0 ccm NO + 14.7 ccm N₂O.

Für genaue Messungen muss man die Fehler berücksichtigen, welche durch den Volumeninhalt der Capillare nebst ihren Verbindungsstücken und die darin enthaltenen Gase verursacht werden; wir haben oben die direct beobachteten Zahlen gegeben, ohne Correctur.

Ist unser Stickoxyd und Stickoxydul noch Stickstoff im Gemenge enthalten, so kann man aus der Contraction und dem gebildeten Stickstoff bezw. dem verbrauchten Wasserstoff die Zusammensetzung berechnen. Ferner kann man mittels der Drehschmidt'schen Capillare bestimmen:

Stickoxyd neben Stickstoff,
Stickoxydul neben Stickstoff¹⁾,
Stickoxydul neben Sauerstoff usw.

Praktische Anwendungen dieser Methode werden wir in einem späteren Aufsätze bringen.

Charlottenburg, Elektrochemisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule, 14. Juli 1899.

329. Oskar Blank und Hermann Finkenbeiner:
Ueber die quantitative Bestimmung von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd.

(Eingegangen am 3. August.)

Im Chemischen Centralblatt 1899, II, 248 ist eine Arbeit von A. Harden (Proceedings Chem. Soc. 15, 158—159): „Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd“ referirt, wonach diese Reaction in alkalischer Lösung nur vollständig sein sollte, wenn Formaldehyd im Ueberschuss vorhanden sei, sich daher nicht zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd eigne. Wir verweisen auf unsere ausführliche Abhandlung in diesen Berichten 81, 2979 und halten alle darin enthaltenen Angaben aufrecht, welche wir inzwischen vielfach geprüft haben.

Chemische Fabrik von Hugo Blank,
Hoherlehme, Station Zeuthen (Mark).

¹⁾ Wie schon Winkler angiebt, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, II. Aufl., S. 168.

380. O. Lohse: Ueber Asbestfilter.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Der Vortheil, den ein Asbestfilter gegenüber einem Cellulosefilter bietet, ist bekannt. Asbest wird in den meisten Fällen von den Reagentien nicht angegriffen, namentlich nicht von concentrirten Lösungen der Säuren und Alkalien. Er lässt sich leicht auswaschen, ist selbst für sehr feinkörnige Niederschläge undurchlässig, wenn das Filter sorgfältig hergerichtet ist und bringt die lästigen Reductionerscheinungen in Wegfall, die häufig durch ein verbrennendes Papierfilter verursacht werden.

Soweit mir bekannt geworden ist, hat zuerst Berzelius den Asbest als Filtermaterial beschrieben¹⁾.

Fresenius²⁾ hat später die Anwendung der Asbestfilter mehrfach empfohlen. Soxhlet³⁾ wendete dieselben mit grossem Vortheil bei Zuckeranalysen an. Sein Filterröhrchen hatte die Form eines Chlorcalciumröhres. Allihn⁴⁾ kam wieder mehr zu der Form, die Berzelius vorschlug, zurück, die auch von Kjeldahl⁵⁾ vorgezogen wurde und wohl am häufigsten empfohlen und angewendet wird.

Meine analytische Thätigkeit ist mir ein Anlass geworden, einigen Uebelständen, welche die Formen der bisher gebräuchlichen Röhrchen für Asbestfiltration mit sich bringen, abzuhefen. Es stellte sich beim Gebrauche der verschiedenen Formen heraus, dass sie fast alle nicht handlich für das Abwägen sind. Im ausgezogenen Theile sammelt sich bei Reductionen leicht Wasser an, welches das Springen des Röhrchens verursacht. In den Exsiccatoren lassen sich die Röhrchen schlecht unterbringen. Die Herstellung eines absolut unveränderlichen und brauchbaren Asbestpolsters war seither nicht leicht. Bringt man in diese Röhrchen zuerst langfaserigen Asbest und darauf soviel feinfaserigen, dass Baryumsulfat nicht mehr durchgeht, so wird das Polster so hoch, dass es beim Absaugen sehr hinderlich wird und ausserdem ist der langfaserige Asbest nicht unveränderlich genug, sondern giebt beim Auswaschen immer wieder Fasern ab, deren Gewicht die Grenzen der Genauigkeit in vielen Fällen überschreitet. Die Erfahrung lehrte, dass langfaseriger Asbest als Unterlage ebenso unzweckmässig ist wie Glaswolle. Mit letzterer habe ich in Uebereinstimmung mit einer An-

¹⁾ Berzelius, Lehrbuch der Chemie, im Deutschen herausgegeben von F. Wöhler. 3. Auflage, 1841, Band 10, Seite 264 u. 187.

²⁾ Fresenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse. I, 101.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 21, 231.

⁴⁾ Dasselbst 22, 56.

⁵⁾ Comptes rendus du laboratoire de Carlsberg 1895, IV, 5.

zahl von Analytikern, die hierüber berichtet haben, die schlechtesten Erfahrungen gemacht.

Böttger¹⁾ bemerkt, dass Glaswolle in heissem Wasser löslich ist. Battandier²⁾ und namentlich Muck³⁾ rathen dringend von der Anwendung von Glaswolle ab. Sie verhält sich, da man sie meist aus Bleiglas herstellt, garnicht unveränderlich gegen Reagentien und wird z. B. beim Reduciren unter Erwärmung oft vollkommen schwarz. Beim Trocknen wird sie derartig brüchig, dass sie nachher Splitter in Menge abgiebt. Ich führe ein Beispiel hierfür an: Röhren A wurde nur mit kurzfasrigem Asbest⁴⁾ beschickt, Röhren B mit einer Unterlage von Glaswolle und Asbest. Beide wurden zuerst mit 250 ccm heissem Wasser ausgewaschen, dann bei 150° getrocknet und wogen:

A. 13.1039 g. B. 13.6359 g.

Bei wiederholtem Auswaschen mit 250 ccm Wasser und nachfolgendem Trocknen bei 150° änderte sich das Gewicht, wie folgt:

A.	B.
13.1039	13.6242
13.1039	13.6232
13.1038	—

Beim Gooch'schen Tiegel⁵⁾ ist erreicht, dass man langfaserigen Asbest und Glaswolle ganz vermeiden kann. Durch Versuche von Th. Paul⁶⁾ ist eingehend festgestellt worden, dass gut gelagerter, feinfaseriger Asbest im Gooch'schen Tiegel sein Gewicht durchaus nicht ändert, mag man auswaschen, filtriren, glühen. Freilich ist man bei Analysen, die stärkeres Erhitzen erfordern, in Anbetracht der Zerbrechlichkeit der Gooch'schen Tiegel aus Porzellan oft gezwungen, zu Platintiegeln seine Zuflucht zu nehmen. Ausserdem lassen sich Reductionen im Gooch'schen Tiegel durch Behandlung mit Wasserstoff nicht leicht ausführen, da die Oberfläche der Niederschläge gross ist und schwer den Einflüssen der Luft entzogen werden kann.

Ich habe versucht, eine neue Form der Asbestfiltrerröhren zu ersinnen.

Ich gehe zur Beschreibung derselben über und gebe im Folgenden auch eine Reihe von Hilfsapparaten an, die mir und Anderen beim Analysiren gute Dienste geleistet haben.

¹⁾ Polyt. Notizblatt 34, 319.

²⁾ Archiv der Pharmacie 12, 456.

³⁾ Dasselbst 19, 140.

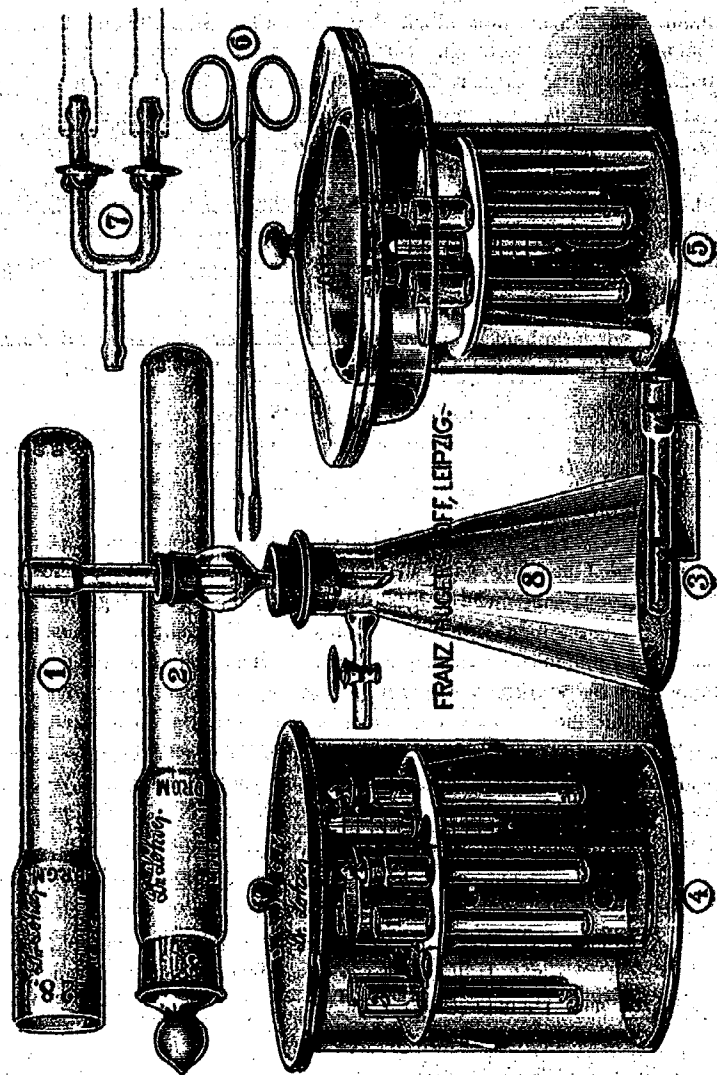
⁴⁾ Nach einer später angegebenen Vorschrift.

⁵⁾ Chem. News 37, 181.

⁶⁾ Z. f. analyt. Chem. 31, 542.

Beschreibung der Constructionen.

Das neue Röhrchen¹⁾ ist ein Stück Glasrohr von der Dicke eines Verbrennungsrohres, welches an einem Ende rund zugeschmolzen



und mit einem Siebkranze von Löchern versehen ist (Figur 1). Das andere Ende ist kropfförmig erweitert, sein Rand rundgeschmolzen.

¹⁾ Die Firma Franz Hugershoff hat sich diese Röhrchen gesetzlich schützen lassen. D. R.-G.-M. No. 119401.

Die Länge des Röhrchens beträgt 12 cm, der lichte Durchmesser 15 mm, der lichte Durchmesser des Kropfes 20 mm. Auf die Herstellung des Lochkranzes wird von der herstellenden Firma ganz besondere Sorgfalt verwendet. Derselbe besteht aus sieben Löchern, welche seitlich angebracht sind. Die Methode der Herstellung ist eine derartige, dass die Röhrchen an diesem Ende bequem stark erhitzt werden können, ohne dass man das Zerspringen des Lochkranzes zu befürchten hat. Der Kropf dient als Trichter und zugleich als Widerlager beim Einhängen in ein Exsiccatorgestell. Die Röhrchen werden aus weissem oder farbigem Natronglas (letzteres für lichtempfindliche Niederschläge), wie aus bestem böhmischen Glase hergestellt und ohne oder mit Stopfen (Figur 2) geliefert.

Für die Wägung des Röhrchens dient ein einfacher Wägebock aus Aluminium (Figur 3).

Als Exsiccator benutze ich ein grosses cylindrisches Gefäss, mit besonders construirtem Einsatz (Figur 4)¹⁾ oder für wenig Röhrchen, welche neben Tiegelein untergebracht werden sollen, einen von Reinhardt construirten Exsiccator²⁾ mit Porzellaneinsatz (Figur 5). Der für zwölf Röhrchen eingerichtete grössere Exsiccator hat ein Innengefäss mit einem Wulst, auf dem eine durchlochte Nickelplatte aufliegt. Diese hat 13 Löcher, von denen 12 für Röhrchen, der letzte kleinere für ein Thermometer bestimmt ist, über dessen Wichtigkeit später zu berichten ist. Auf den Boden des Exsiccators bringt man 2 cm hoch Chlorcalcium, in das Innengefäss Kaliumhydroxydstücken. Die Trocknung in diesem Apparate ist eine sehr vollkommene. Das Wackeln der Innentheile ist ausgeschlossen. Der Exsiccator nach Reinhardt ist nach dem Princip der von Hempel vorgeschlagenen Exsiccatoren construiert³⁾. Letzterer Exsiccator dürfte sich für Praktikanten besonders eignen.

Uebrigens lassen sich die Röhrchen auch in andern Exsiccatoren gut lagern.

Beim Filtriren benutze ich eine Birne, wie sie für Gooch'sche Tiegel angewendet wird. Sie sitzt auf einer Absangeflasche, die man sich zweckmässig mit einer Volumtheilung versieht.

Sollen die in den Röhrchen gesammelten Niederschläge in einem Gasstrome gegläht werden, so setzt man auf den Kropf einen durchbohrten Stopfen. Durch die Bohrung führt ein Glasrohr mit Hahn oder ein Gabelrohr mit zwei Hähnen (Figur 7), welches die gleichzeitige Behandlung zweier Röhrchen gestattet. Das Gabelrohr verbindet man mit dem Gasometer, leitet Gas ein und erhitzt mit freier Flamme. Verbrennungsgase treten nicht zu den Niederschlägen.

¹⁾ Auch dieser Apparat ist gesetzlich geschützt.

²⁾ D. R.-G.-M.

³⁾ Diese Berichte 23, 3566.

Zum Herausnehmen gebrauchter Asbestpolster dient die Zange (Figur 6), zum Reinigen der Röhren eine Rundbürste mit endständigen Borsten. Den kurzfasrigen Asbest bezog ich bisher von der Firma Merck in Darmstadt.

Das Asbestpolster stellt man so dar, dass man feuchten Asbest mit der Zange erfasst, in die Röhre schiebt und mit einem abgeflachten Glasstabe sanft festdrückt. Das Polster habe die Höhe von 10—12 mm und werde vor dem Trocknen bei 150° mit 200 ccm heissem Wasser gewaschen. Analysenangaben lasse ich im Zusammenhange folgen.

Es erübrigt noch, der Firma Franz Hegershoff¹⁾ in Leipzig für die treffliche Unterstützung bei der Construction der Apparate den wärmsten Dank zu sagen.

Kiel, Universitätslaboratorium.

331. Richard Möhlau und Volkmar Klopfer: Ueber die Condensation von Benzhydrolen mit Parachinonen und parachinoiden Verbindungen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Die eingehendere Untersuchung der Condensationsfähigkeit aromatischer Alkohole mit Chinonen und chinoiden Verbindungen, über welche in Kürze schon berichtet wurde²⁾, hat gelehrt, dass die Vereinigung der alkoholischen Hydroxylgruppe mit Kernwasserstoff des Chinonkörpers unter Wasserbildung nur dann vor sich geht, wenn der Alkohol ein secundärer, rein aromatischer, wie Diphenylcarbinol oder Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol, und der Chinonkörper ein Parachinon oder eine von einem solchen ableitbare Verbindung ist.

Versuche, fett-aromatische, secundäre Alkohole, wie Methylphenylcarbinol, mit *p*-Chinonen zu condensiren, führten zu keinem Ergebnis. Primäre und tertiäre aromatische Alkohole, wie Benzylalkohol und Triphenylcarbinol, verhielten sich *p*-Chinonen gegenüber gleichfalls indifferent.

¹⁾ Franz Hegershoff, Fabrik und Lager chemischer Apparate, Leipzig, Carolinenstr. 18.

²⁾ Diese Berichte 31, 2351.

Andererseits liess sich zwischen Orthodiketonen bzw. Orthochinonen, wie Phenanthrenchinon, *p*-Naphthochinon, und Benzhydrolen eben so wenig eine Reaction herbeiführen.

Die Vereinigung der Benzhydrole mit *p*-Chinonen, mit *p*-Nitrosoderivaten von Phenolen und tertiären aromatischen Basen und mit Chinonimidfarbstoffen erfolgt im Verhältnisse gleicher Moleküle bei der Temperatur des Wasserbades in absolut alkoholischer und in eisessigsaurer Lösung, im letzteren Falle in Gegenwart von etwas Schwefelsäure. Eine Ausnahme macht das Benzochinon, welches zwei Hydroxylreste aufnimmt.

Die Condensationsproducte sind meist gut krystallisirende, farbige Körper. Sie haben den Chinoncharakter insofern bewahrt, als sie durch Reduktionsmittel in die entsprechenden Hydrochinon- bzw. Leuko-Derivate überführbar sind. Dagegen zeigen sie nicht mehr die Reactionsfähigkeit der Stammkörper gegenüber Phenolen, Aminen und Hydrazinen, um mit diesen Phenochinone, Chinonanilide und Hydrazone zu bilden.

Die den Triphenylmethanleukobasen analog gebauten chinoiden Derivate der alkylierten Amidobenzhydrole verwandeln sich gleich jenen durch Oxydation in neue, zwei verschiedene Chromophore enthaltende Farbkörper.

Experimenteller Theil.

I. Benzhydrole und Parachinone.

1. Condensation von Diphenylcarbinol mit Benzochinon:

Benzochinonbidiphenylmethan, $C_{22}H_{20}O_2$ [$CH(C_6H_5)_2$]₂.

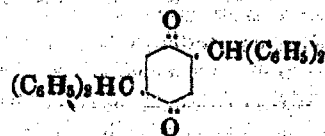
Zur Darstellung dieser Verbindung hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Lösung von 10.8 g Chinon und 18.4 g Diphenylcarbinol in 150 g Eisessig nach Zugabe von 1 cem Schwefelsäure (1:19) während 12 Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen. Es ist durchaus erforderlich, ganz reine Substanzen anzuwenden, da sich sonst unerquickliche Nebenproducte bilden. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich dunkelgelbe Krystallmassen abgeschieden. Die davon getrennte Reactionsflüssigkeit liefert bei weiterem Erhitzen neue Mengen des Condensationsproductes. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, gelben, glänzenden Prismen, welche bei 238° erweichen und bei 250° vollständig geschmolzen sind.

$C_{20}H_{14}O_2$	Ber. C 88.21,	H 5.11.
$C_{22}H_{20}O_2$	» » 87.27,	» 5.46.
	Gef. » 87.17, 87.07,	» 5.72, 5.91.

Der Körper ist somit durch Vereinigung von 1 Mol. Benzochinon mit 2 Mol. Diphenylcarbinol entstanden. Er ist unlöslich in Aether,

schwerer löslich in Eisessig und Alkohol, leichter löslich in Benzol.
Am Lichte färbt er sich goldgelb.

Seine Constitution dürfte durch das Schema



ausdrücken sein. Die Richtigkeit dieser Auffassung durch die Ueberführung des 2.5-Dichlorchinons in 2.5-Dichlorchinon-3.6-bidiphenylmethan zu beweisen, ist leider nicht gelungen.

Hydrochinonbidiphenylmethan, $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$.

Die Lösung des Benzochinonbidiphenylmethans in heissem Eisessig wird durch salzsaure Zinnchloridlösung schnell entfärbt. Alsbald scheiden sich farblose Krystalle des Hydrokörpers aus, welche aus Aether umkrystallisirt, in Prismen vom Schmelzpunkt 241° erhalten werden. Sie sind schwer löslich in Alkohol, in Wasser ganz unlöslich.

$\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C 86.88, H 5.88.
Gef. » 86.76, » 6.15.

2. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Benzochinon:

Benzochinonbitetramethyldiamidodiphenylmethan,



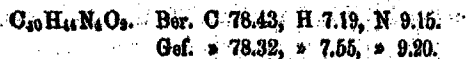
Das Tetramethyldiamidobenzhydrol ist zuerst von Michler und Dupertuis¹⁾ durch Behandeln einer alkoholischen Lösung des entsprechenden Ketons mit Natriumamalgam erhalten worden. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik²⁾ hat ein technisches Verfahren zur Darstellung dieses Hydrols angegeben, welches in der Reduction der Ketonbase in amylalkoholisch-alkalischer Lösung durch Zinkstaub besteht. Nach unseren Erfahrungen ist dasselbe für die Laboratoriumspraxis nicht geeignet, dagegen haben wir bei Anwendung der Wischnegradski-Ladenburg'schen Reducionsmethode brauchbare Resultate erzielt, die wir daher mittheilen wollen.

10 g Michler'sches Keton wurden in 100 g heissem wasserfreiem Amylalkohol gelöst. Zur heissen Lösung wurden innerhalb 2 Stunden 10 g Natrium in nicht zu kleinen Stücken gegeben. Nach 3 Stunden weiteren Erhitzens auf dem Sandbade wurde die Lösung zur Entfernung des Aetznatrons mit Wasser durchgeschüttelt, darauf der Amylalkohol mit Dampf abgeblasen und der Rückstand in ver-

¹⁾ Diese Berichte 9, 1900. ²⁾ D. R.-P. No. 27 032.

dünnter Salzsäure gelöst. Auf vorsichtigen Zusatz von Natronlauge zu dieser Lösung schied sich zunächst ein grünlicher Niederschlag unveränderten Ketons ab. Nach Ausfällen desselben färbt sich die Lösung blau. Sie wurde nun filtrirt und mit Natronlauge übersättigt, wodurch das Hydrol in Form eines weissen, flockigen Niederschlages ausfällt. Letzterer, nach dem Auswaschen auf Thonplatten an der Luft getrocknet, ergab beim Umkrystallisiren aus Aether farblose trikline Krystalle vom Schmp. 96° . Die Ausbeute betrug 11.8 g Rohproduct und 7.5 g umkrystallisiertes Hydrol, entsprechend 69.8 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Hydrol.

27 g Hydrol nebst 5.4 g Benzochinon wurden in absolut alkoholischer Lösung 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Eisessig als Lösungs- und Condensations-Mittel zu benutzen, ist unthunlich. Die alkoholische Lösung hatte einen grauen Körper abgeschieden, welcher aus Benzol in fast farblosen Krystallen vom Schmp. 245° krystallisirte.



Der Körper ist somit durch Condensation eines Moleküls Chinon und zweier Moleküle Hydrol entstanden. Er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

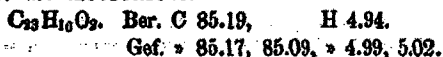
Seine Lösung in verdünnten Säuren wird durch Kaliumpermanganat oder Bleisuperoxyd blaugrün gefärbt. Der mangelhaften Ausbeute halber musste die nähere Untersuchung des Farbstoffes unterbleiben.

3. Condensation von Diphenylcarbinol mit α -Naphtochinon:

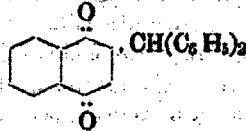
α -Naphtochinondiphenylmethan, $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

α -Naphtochinon vereinigt sich mit Diphenylcarbinol in alkoholischer Lösung auch dann nicht, wenn zur Beförderung der Condensation etwas Schwefelsäure hinzugefügt wird. In essigsaurer Lösung hingegen vollzieht sich die Condensation in Gegenwart von Schwefelsäure äusserst glatt und zwar zwischen gleichen Molekülen.

15.8 g α -Naphtochinon (1 Mol.) und 18.4 g Diphenylcarbinol (1 Mol.) wurden in der Wärme in der eben zureichenden Menge Eisessig gelöst und nach Zugabe von 1 cem verdünnter Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war das Reactionsgemisch zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig und Alkohol erhält man durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol citronengelbe, glänzende, lange, nadelförmige Prismen vom Schmp. 185° . Die Ausbeute ist fast die theoretische.



Das α -Naphtochinondiphenylmethan, dessen Constitution dem Schema



entsprechen dürfte, ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leichter löslich in Aether, Aceton, Benzol, Petroleumäther und Essigester. Es ist sehr stabil und wenig reactionsfähig. Seine Oxydation zu Carbinol gelingt nicht. Gegenüber Phenylhydrazin, Anilin und Phenol verhält es sich unter wechselnden Verhältnissen indifferent.

α -Hydronaphtochinondiphenylmethan (Dioxynaphtyl-diphenylmethan), $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Beim Erwärmen in essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür und etwas Salzsäure addirt das α -Naphtochinondiphenylmethan 2 Atome Wasserstoff. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich das Hydroproduct in farblosen Tröpfchen aus. Aus seinen Lösungen in Aether, Alkohol und Eisessig hinterblieb es stets als ein farbloser Lack und konnte auf keine Weise krystallisirt erhalten werden. Dass es aber das Hydroderivat des α -Naphtochinondiphenylmethans thatsächlich ist, ergibt sich aus dem Umstande, dass seine Lösung in verdünnter Natronlauge sich unter Abscheidung des letzteren gelb färbt.

4. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit α -Naphtochinon:

α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan,
 $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.

α -Naphtochinon vereinigt sich mit Michler'schem Hydrol in essigsaurer Lösung nicht. Versucht man, die Condensation in alkoholischer Lösung unter Zugabe von etwas Schwefelsäure herbeizuführen, so beobachtet man die Bildung eines in Form eines blauen Schlammes sich abscheidenden Farbkörpers.

In fast quantitativer Ausbeute (98 pCt. der Theorie) bildet sich das α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan, wenn man eine absolut alkoholische Lösung von 15.8 g α -Naphtochinon und 27 g Michler'schem Hydrol während 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Wärme scheidet sich der Körper theilweise in dunkelrothen Prismen, vollständig durch Einengen der Lösung auf das halbe Volumen ab. Es wurden 38 g statt 41 g erhalten. Er krystallisirt aus Aether in violetterothen, glänzenden, zackigen Blättchen, welche bei 132° erweichen, bei 152° vollständig schmelzen.

$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 79.02, H 6.34, N 6.83.
Gef. » 78.89, » 6.06, » 6.99.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Verdünnte Säuren nehmen sie leicht mit hellgelber Farbe auf, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit citronengelber Farbe. Schwefelammonium reducirt sie in alkoholischer Lösung zu beim Verdünnen mit Wasser in weissen Flocken ausfallendem α -Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan, welches in Säuren und Alkalien leicht löslich ist und grosse Neigung zeigt, sich in das α -Naphtochinonderivat zurück zu verwandeln.

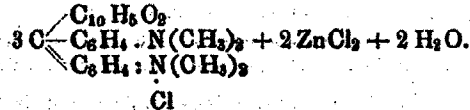
Tetramethyldiamidodiphenyl- α -naphtochinoncarbinol.

Das α -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan kann, obwohl selbst schon ein Chromophor enthaltend und daher farbig, als Leukobase eines Diphenylnaphtylmethanfarbstoffes betrachtet werden, in welchen es durch Oxydation übergeht.

Zu dessen Darstellung wurden 20 g der Base in 36 g Salzsäure von 10° B. gelöst, die Lösung mit 1 L. Wasser verdünnt und mit etwas Essigsäure versetzt. In diese mit Eis gekühlte Lösung wurden darauf allmählich 13.8 g frisch bereitetes und mit viel Wasser angeschlammtes Bleisuperoxyd eingerührt. Sie färbte sich intensiv blau. Nach Zugabe des Superoxyds wurde das Gemisch noch einige Minuten stehen gelassen und dann mit einer Lösung von 20 g Natriumsulfat in 100 g Wasser versetzt. Der vom ausgeschiedenen Bleisulfat abfiltrirten Lösung wurden dann 8 g Chlorzink, in wenig Wasser gelöst, zugegeben und der Farbstoff durch Einrühren von Kochsalz als Chlorzinkdoppelsalz abgeschieden. Zur Reinigung wurde es in heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und das Doppelsalz wiederum ausgesalzen. Analysenrein wurde es durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten.

Es bildet ein dunkelblaues Krystallpulver, welches sich in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwieriger löst.

Seine Zusammensetzung entspricht derjenigen des Chlorzinkdoppelsalzes der Malachitgrünbase, von welcher man sich die neue Farbbase durch Ersatz des Phenyls durch den Rest des α -Naphtochinons abgeleitet denken kann, nämlich,



$3\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl} + 2\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 59.21, H 4.81, N 5.12, Zn 7.92.
Gef. » 59.52, » 4.89, » 5.42, » 7.69.

Der Farbstoff färbt die Faser in grünlichblauen Tönen an. Seine nähere Untersuchung ist im Gange.

5. Condensation von Diphenylcarbinol mit Naphtazarin.

5.6. Dioxy- α -naphtochinondiphenylmethan,
(HO)₂C₁₀H₈O₂ · CH(C₆H₅)₂.

Nach den mit dem α -Naphtochinon gemachten Erfahrungen war es wahrscheinlich, dass sich auch solche Derivate desselben, welche durch Substitution der Wasserstoffatome 5, 6, 7 oder 8 entstehen, mit aromatischen Hydrolen vereinigen lassen würden. Ein derartiges, verhältnissmässig leicht zugängliches Product ist das Naphtazarin.

Der Versuch, seine Condensation mit Diphenylcarbinol in alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Schwefelsäure zu bewerkstelligen, führte nicht zum Ziel. Dagegen wurde durch 6-stündiges Erhitzen einer eisessigsäuren Lösung von 19 g Naphtazarin (1 Mol.) und 18.4 g Diphenylcarbinol (1 Mol.) nebst 1 cem verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade das Dioxynaphtochinondiphenylmethan in langen, rothen Nadeln erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es in gelbrothen, feinen Nadeln vom Schmp. 196°, doch fängt es bei 170° an zu sublimiren. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Benzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit carmoisirther, Alkalilauge mit blauvioletter Farbe.

C₂₂H₁₈O₄. Ber. C 77.53, H 4.49.

Gef. » 77.42, 77.39, » 4.79, 4.68.

Ob der Eintritt des Carbinolrestes in der Stellung 2 oder 3 erfolgt sei, liess sich nicht ermitteln.

1.4.5.6-Tetraoxynaphtalindiphenylmethan,
(HO)₄C₁₀H₈ · CH(C₆H₅)₂.

Die heisse, eisessigsäure Lösung des Dioxynaphtochinondiphenylmethans wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung langsam entfärbt. Alsbald scheiden sich hellgelbe, prismatische Nadeln aus, welche am besten aus 95-proc. Alkohol umkrystallisirt werden.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in Alkohol, Aether, Petroläther, Eisessig, leicht löslich in Alkalien. Er ist sehr empfindlich gegen oxydirende Einflüsse und gegen das Licht und röthet sich leicht unter Rückbildung des Farbstoffes. Er schmilzt bei 208°.

C₂₂H₁₈O₄. Ber. C 77.10, H 5.08.

Gef. » 76.90, » 5.18.

6. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Naphtazarin.

5.6-Dioxy- α -naphtochinontetramethyldiamido-
diphenylmethan, (HO)₂C₁₀H₈O₂ · CH $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$.

10 g Naphtazarin (1 Mol.) und 27 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) wurden in absolutem Alkohol gelöst und 6 Stunden

lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Abdestilliren des Alkohols schieden sich violette Krystallmassen ab. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden violette Kryställchen vom Schmp. 183° erhalten, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol, Aether, Eisessig, leicht löslich mit rubinrother Farbe in verdünnten Säuren, schwer löslich mit blauer Farbe in Alkalien.

$C_{27}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 73.80, H 5.88, N 6.83.
Gef. » 73.50, » 5.95, » 6.60.

Auf Zugabe von Schwefelammonium zur heissen alkoholischen Lösung der Verbindung entfärbt sich dieselbe unter Bildung von 1.4.5.6-Tetraoxy-naphthalintetramethyldiamidodiphenylmethan, welches sich beim Abkühlen in schwach roth gefärbten, sich sehr leicht oxydirenden Krystallen abscheidet und daher nicht im Zustande der Reinheit erhalten werden konnte.

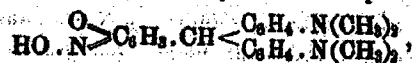
II. Benzhydrole und Nitrooderivate von Phenolen und tertiären aromatischen Aminen.

Die nahen genetischen Beziehungen, welche zwischen Benzochinon, *p*-Nitrosophenol und *p*-Nitrosodialkylanilin bestehen, regten zu Versuchen an, auch letztere Verbindungen auf ihr Verhalten gegenüber Benzhydrolea zu prüfen.

Nachdem mehrfache Versuche, Diphenylcarbinol mit *p*-Nitrosophenol zu vereinigen, erfolglos geblieben waren, wurde die

1. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrof mit *p*-Nitrosophenol zu

p-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan,



in folgender einfacher Weise erreicht.

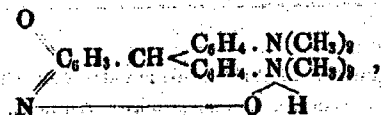
In der Erwägung, dass, wie in das Benzochinon, so auch in das *p*-Nitrosophenol zwei Hydroxyle eintreten würden, wurden 12.3 g (1 Mol.) Nitrosophenol und 54 g (2 Mol.) Tetramethyldiamidobenzhydrof, in absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der braunen Lösung hatten sich nach 12 Stunden grünlichgelbe Krystalle in ziemlicher Menge abgeschieden.

Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden gelbe Prismen vom Schmp. 217° erhalten.

$C_{40}H_{48}N_2O_7$. Ber. C 76.56, H 7.18, N 11.16.
 $C_{38}H_{38}N_2O_7$. Ber. » 73.60, » 6.67, » 11.20.
Gef. » 73.77, » 6.66, » 10.97.

Hiernach ist die Condensation zwischen gleichen Molekülen erfolgt und der Körper somit *p*-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan.

Seiner Zusammensetzung nach hat er sowohl sauren als auch basischen Charakter, doch kommt in Gegenwart von Wasser nur der letztere zum Ausdruck, indem der Körper sich in verdünnten Säuren leicht und zwar mit orangegelber Farbe löst, in Alkalilauge aber unlöslich ist. Seine Lösung in Alkohol ist goldgelb. Fügt man zu derselben alkoholisches Kali, so wird sie hellgelb, um auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure erst goldgelb, dann orangegelb zu werden. Dieses Verhalten lässt die Vermuthung aufkommen, dass in diesem Nitrosophenolderivat eine salzartige Bindung zwischen der Isonitroso-gruppe und einem der beiden Stickstoffatome besteht, entsprechend der Formel



welcher zu Folge die freie Verbindung auch in Lösung intensiver farbig erscheint, als das in alkoholischer Lösung existenzfähige Alkalisalz, während doch gerade das Umgekehrte der Fall sein sollte.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit brauner Farbe. Durch Zinnchlorür wird er entfärbt, doch ist es bisher noch nicht gelungen, das leicht veränderliche *p*-Amidophenolderivat zu isoliren.

2. Diphenylcarbinol und *p*-Nitrosodimethylanilin.

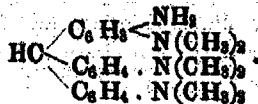
Der Versuch, diese beiden Verbindungen zu vereinigen, hat zu einem unerwarteten Resultat geführt. *p*-Nitrosodimethylanilin als salzsaures Salz reagirte überhaupt nicht. Als jedoch 15 g (1 Mol.) der freien Nitrosobase mit 18.4 g (1 Mol.) Diphenylcarbinol in absolut alkoholischer Lösung mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt wurden, resultirten dunkle Krystallmassen, die nach dem Waschen mit Alkohol durch Umkrystallisiren aus letzterem dunkelgelbe Prismen vom Schmp. 239° lieferten. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter löslich in Benzol und Eisessig. In verdünnten Säuren löst er sich leicht mit brauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder abgeschieden. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothbrauner Farbe.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Ber. C 67.60, H 7.04, N 19.72.
Gef. » 67.90, 68.01, » 7.81, 7.07, » 20.04, 19.69.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Benzol und Eisessig. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht und fällt auf Zusatz von Alkali unverändert wieder aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich röthbraun. Fügt man zu ihrer Lösung in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure etwas Kaliumpermanganatlösung oder mit Wasser aufgeschlämmtes Bleisuperoxyd, so entsteht eine grüne Färbung. Der gebildete Farbstoff konnte seiner leichten Veränderlichkeit wegen indessen nicht isolirt werden.

p-Amidodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan
oder Hexamethyltetramidotriphenylmethan,



In diese Verbindung geht der Nitrosokörper durch Redaction über. Man trägt die gelben Krystalle in salzsaure Zinnchloridlösung ein, worin sie sich leicht lösen, erwärmt bis zur Entfärbung auf dem Wasserbad und versetzt mit überschüssiger Natronlauge. Die in farblosen Flocken abgeschiedene Base wurde aus Aether umkrystallisirt.

Sie bildet glänzende Prismen vom Schmp. 171°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol und Benzol.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_4$. Ber. C 77.82, H 8.25, N 14.43.
Gef. » 77.21, » 7.88, » 14.68.

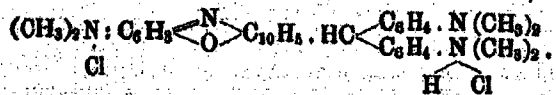
III. Benzhydrole und Chinonimidfarbstoffe.

Die Prüfung der Chinonimidfarbstoffe auf ihre Combinationsfähigkeit mit Benzhydrolen hat ergeben, dass nur diejenigen den Ersatz von Kernwasserstoff durch den Hydrolrest gestatten, welche sich von den Imiden des *p*-Chinons ableiten. Besonders leicht reagiren diejenigen, welche in dem einen der cyclischen Kohlenstoffringe paraständig zum chromophoren Stickstoff ein substituirtes Wasserstoffatom enthalten. Aber auch in beiden Kernen zum Bindestickstoff parasubstituirte Chinonimidfarbstoffe, wie die Oxazine Gallocyanin und Prune, vermögen einen Hydrolrest aufzunehmen, während die Indamine und Indophenole nach unseren bisherigen Erfahrungen dieser Reaction nicht zugänglich sind.

Im Folgenden beschreiben wir zunächst die Producte der Condensation von Michler'schem Hydrol mit Meldolablauf, Muscarin und Gallocyanin.

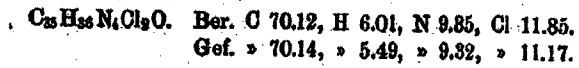
1. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Meldolablauf

Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodiphenylmethan-
dimethylnaphtophenoxaziniumchlorids,

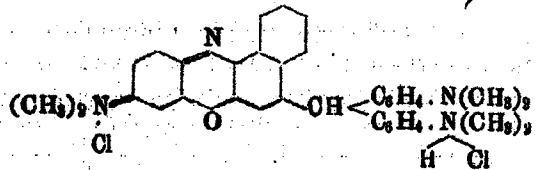


3.1 g Meldolablauf (Chlorhydrat) (1 Mol.) und 2.7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) wurden, in absolutem Alkohol gelöst, mehrere Stunden hindurch auf dem Wasserbade erhitzt. Das Ende der Reaction ist an dem Umschlag der violetten Lösungsfarbe des Meldolablaufs in ein reines Blau kenntlich. Die alkoholische Lösung wurde nunmehr durch Abdunsten auf das halbe Volumen eingengt und nach Zugabe einiger Tropfen concentrirter Salzsäure mit Aether versetzt. Das in Aether unlösliche Condensationsproduct schied sich dadurch in blavioletten Flocken aus. Da gute Krystalle nicht zu erzielen waren, so wurde es durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Die Ausbeute betrug 3.5 g gereinigtes Product, entsprechend 60 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde es bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.



Hiernach ist die Verbindung durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch den Rest des Michler'schen Hydrols entstanden. Dass dieses Wasserstoffatom das im Naphtalinkern parasändig zum Stickstoff befindliche ist und dem Körper somit sehr wahrscheinlich die Formel



zukommt, ergibt sich aus dem Umstande, dass Nilblau, welches an dieser Stelle statt Wasserstoff, Stickstoff an Kohlenstoff gebunden enthält, mit Michler'schem Hydrol nicht condensirbar ist.

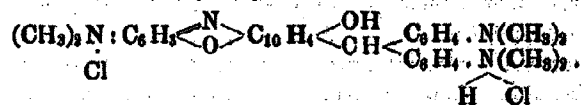
Der neue Farbstoff bildet ein dunkelblaues, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Alkalien fällen daraus blauschwarze Flocken. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blaugrüner Farbe, auf Zusatz von Wasser wird die Lösungsfarbe blau.

Seiner Zusammensetzung nach erscheint er als Diphenylnaphtylmethanderivat und ist, wie schon in dem Patent No. 68381 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. angegeben, daher zu

einem neuen Farbstoff oxydirbar. Dieser, in schwach saurer Lösung durch Bleisuperoxyd erhaltbar, ist in der Nuance von dem Ausgangsproduct nicht wesentlich verschieden.

2. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Muscarin:

Chlorhydrat des Tetramethyldiamidodiphenylmethan-
dimethyloxynaphtophenoxaziniumchlorids,



3.26 g Muscarin (1 Mol.) und 2.7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol (1 Mol.) wurden in absolut alkoholischer Lösung während 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Farbe schlägt von Violet in Blau um. Der Alkohol wurde sodann theilweise abgedunstet, darauf das Reactionsproduct aus der concentrirten Lösung mit Aether gefällt.

Der Farbstoff bildet ein dunkelblaues, bronceglänzendes Pulver, welches sich in Wasser mit rein blauer Farbe löst. Alkalien fällen dunkelblaue, im Ueberschuss unlösliche Flocken. Die Lösung in Eisessig ist kornblumenblau, in concentrirter Schwefelsäure grün.

Die Analyse wurde mit bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt.

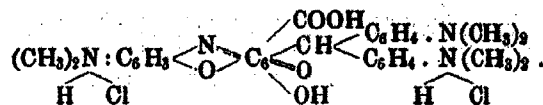
$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$. Ber. C 68.29, H 5.85, N 9.11.

Gef. » 68.36, » 5.50, » 8.81.

Bezüglich des Eintritts des Hydrolyrestes gilt die bei Meldolablu gemachte Annahme.

3. Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Gallocyanin:

Dichlorhydrat der Tetramethyldiamidodiphenylmethan-
dimethylamidooxyphenoxazoncarbonsäure,



Dieser Körper wurde durch mehrstündiges Erhitzen der absolut alkoholischen Lösung von 3.36 g Gallocyanin (Chlorhydrat) (1 Mol.) und 2.7 g Michler'schem Hydrol (1 Mol.) in Gegenwart von etwas Salzsäure dargestellt. Nach dem Abdestilliren eines Theiles des Alkohols wurde das Reactionsproduct mit Aether gefällt. Zur Reinigung wurde es mehrmals in Alkohol gelöst und mit Aether abgeschieden.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_6$. Ber. C 61.44, H 5.44, N 8.96, Cl 11.36.

Gef. » 61.81, » 5.58, » 9.10, » 10.98.

Es liegt somit das Dichlorhydrat eines an Stelle eines Wasserstoffs den Hydrolyrest enthaltenden Gallocyanins vor. Bezüglich der Stellung desselben im Molekül des Gallocyanins kann man verschiedener Ansicht sein, je nachdem man letzteres als Oxazim oder als Oxazon auffasst. Wir neigen der letzteren, durch die Existenz des chlorfreien sogen. Gallocyaninanilids begründeten Ansicht zu und nehmen an, der Eintritt des Hydrolyrestes sei für das letzte Kernwasserstoffatom im Kohlenstoffring benachbart zum chromophoren Sauerstoff und zur Carboxylgruppe erfolgt.

Der Farbstoff löst sich in Wasser mit blauvioletter Farbe, Alkalien fällen aus dieser Lösung dunkelblaue Flocken. In verdünnten Säuren löst er sich mit fuchsinrother Farbe. Durch seine kornblumenblaue Lösungsfarbe in Eisessig unterscheidet er sich vom Gallocyanin, welches sich darin mit rothvioletter Farbe löst. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

382. Ernst Erdmann: Constitution und Verhalten der »Isatösäure«.

[Mittheilung aus dem Erdmann'schen Privatlaboratorium in Halle a/S.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure hat H. Kolbe eine Substanz erhalten, welche er, seiner theoretischen Anschauung entsprechend, als Stickstoffbenzoylcarbonsäure auffasste und als »Isatösäure« bezeichnete¹⁾. Des grossen Forschers letzte Arbeit galt dem Studium dieser Verbindung, deren wesentliche Eigenschaften und Umsetzungen er beschrieb²⁾. Diese Untersuchung wurde fortgesetzt durch E. von Meyer und seine Schüler³⁾. Sie gewannen die Anschauung, dass die Constitution der Isatösäure durch die Formel

$C_6H_5 \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \end{matrix}$ wiederzugeben sei, hauptsächlich deswegen, weil es

ihnen gelang, die Identität der Isatösäure mit einer Substanz festzustellen, welche von Friedländer und Wiegand⁴⁾ aus Anthranil

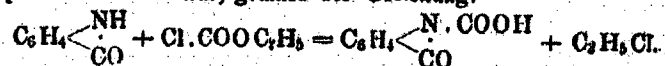
¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 30, 84.

²⁾ Dasselbst (2) 30, 124 und 467 (letztere Arbeit wurde nach dem Tode Kolbe's herausgegeben von E. von Meyer).

³⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 30, 484; 33, 18, 32, 57; 36, 370.

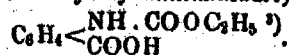
⁴⁾ Diese Berichte 16, 2227.

und Chlorkohlensäureester erhalten und als Anthranilcarbonsäure angesprochen worden war, gemäss der Gleichung:



Mit dieser Anschauung steht indessen eine bereits bekannte Umsetzung von Kolbe's Isatosaure nicht im Einklang. G. Schmidt¹⁾ hat auf dieselbe Alkohol unter Druck einwirken lassen und dabei durch Anlagerung von 1 Mol. Aethylalkohol einen sauren Ester erhalten, dem er auf Grund der angenommenen Constitution der Isatosaure die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{COOH} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array}$ zuschreibt.

Hingegen zeigten Niementowski und Rozanski²⁾, dass derselbe Ester glatt entsteht durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf Anthranilsäure, und dass demselben nach dieser Bildungsweise keine andere Formel zukommen kann, als die einer Phenylurethancarbonsäure (Carboxyäthylanthranilsäure),



Auch zeigten dieselben Autoren, dass aus diesem sauren Ester durch längere Einwirkung überschüssigen Chlorkohlensäureesters »Isatosaure« entsteht. Sie hielten hiernach eine Auffassung der letzteren

als Anhydrid $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$ für gleichberechtigt.

Trotz dieser wichtigen Beobachtung wird die Frage noch als eine offene betrachtet³⁾, und es schien der Mühe werth, die Constitution der »Isatosaure« definitiv festzustellen.

Es ist mir dies, wie ich glaube, gelungen, und zwar im Sinne der Anhydridformel.

Einerseits kann ich die Angaben von Niementowski und Rozanski in vollem Umfange bestätigen, andererseits kann ich sie durch folgende Beobachtungen ergänzen:

1. Chlorkohlensäuremethylester reagirt, analog dem Aethylester, auf Anthranilsäure unter glatter Bildung desselben sauren Esters (Phenylurethylancarbonsäure) vom Schmp. 181°, welcher das Hauptproduct der Einwirkung von Methylalkohol auf »Isatosaure« bei 135° bildet.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 36, 370.

²⁾ Diese Berichte 22, 1673.

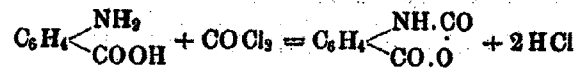
³⁾ Die Möglichkeit, dass dem von Schmidt aus »Isatosaure« erhaltenen Ester diese Constitution zukäme, hat bereits E. von Meyer erwogen (Journ. prakt. Chem. (2) 36, 374 Fussnote und daselbst 389 Nachschrift).

⁴⁾ Vergl. Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., Bd. II, unter Anthranilcarbonsäure, Carboxylanthranilsäure, Formylanthranilsäure, Oxyphenylester der Anthranilsäure u. s. w.

2. Diese Phenylurethylancarbonssäure, auf die eine oder andere Weise dargestellt, liefert bei Veresterung mit Methylalkohol denselben neutralen Ester vom Schmp. 61°, welcher auch durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Anthranilsäuremethylester erhalten wird.

3. Die Wechselwirkung von Chlorkohlenoxyd und Anthranilsäure oder anthranilsaurem Natrium führt glatt zur »Isatosäure«. Diese Reaction findet nicht nur beim Erhitzen der trocknen Substanzen im Rohr statt, sondern bei einfachem Einleiten des Phosgens in die wässrige Lösung von anthranilsaurem Natrium. Die Umwandlung ist eine vollständige, wenn die frei werdende Säure allmählich neutralisirt wird. Es ist dies die einfachste Darstellung der »Isatosäure«.

Die letzte Reaction ist in ungezwungener Weise nur nach der Gleichung



zu deuten.

Mit der Anhydridformel stehen aber auch die Eigenschaften der »Isatosäure« in vollem Einklang. Dieselbe ist gar keine Säure, verhält sich vielmehr in ihren Eigenschaften und Umsetzungen ganz wie das Anhydrid einer zweibasischen Säure. Zunächst reagirt sie auf feuchtes Lakmuspapier nicht sauer, während Anthranilsäure sowohl wie Phenylurethylancarbonssäure Lakmuspapier röthen. Ferner löst sich »Isatosäure« in Sodalösung nur allmählich auf¹⁾; es ist weder ein Salz noch ein Ester von ihr bekannt, deren Zusammensetzung einer einbasischen Säure entspräche, wohl aber lassen sich aus »Isatosäure« und Alkoholen leicht 2 Reihen von Estern, nämlich saure und neutrale Ester, darstellen, welche sich von einer zweibasischen Säure ableiten. Letztere ist wie alle Carbamidsäuren im freien Zustande nicht beständig, sondern zerfällt in Kohlensäure und Anthranilsäure.

Während man also in der angeführten Darstellungsweise sowohl wie in dem Verhalten der »Isatosäure« positive Beweise für die Anhydridformel sehen muss, scheint mir nicht eine einzige Thatsache dagegen zu sprechen.

Zwar ist die Identität der »Isatosäure« mit der »Anthranilcarbonssäure« von Friedländer und Wiegand durch E. von Meyer sicher festgestellt; aber der Schluss, dass die aus Anthranil und Chlorkohlensäureester entstehende Substanz die Constitution einer Anthranilcarbonssäure haben müsse, ist nicht folgerichtig und wird auch in einer

¹⁾ Die beständigere Dibromisatosäure löst sich nach R. Dorsch (Journ. prakt. Chem. (2) 33, 48) nicht einmal in heisser Ammoniakflüssigkeit.

späteren Veröffentlichung von Friedländer und Schreiber¹⁾ nicht aufrecht erhalten. Eine solche Folgerung wäre nur berechtigt, wenn in glatter Reaction unter Salzsäureentwicklung der Ester der Anthranilcarbonsäure entstände. Dies ist aber nach den Angaben von Friedländer und Wieügel²⁾ nicht der Fall.

Anthranil und Chlorkohlensäureester wirken beim Kochen kaum auf einander ein. Erst bei 140° findet unter Braunfärbung die Bildung der »Anthranilcarbonsäure« statt, welche in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. des angewandten Anthranils erhalten wird. Eine viel wahrscheinlichere Erklärung dieser Reaction ist, wenn man die alte Formel

des Anthranils, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$, zu Grunde legt³⁾, die, dass unter Lösung

der Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff zunächst eine Anlagerung von Chlorkohlensäureester an Anthranil stattfindet, und dass sich aus dem entstandenen Chloride, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{COCl} \end{matrix}$, Chlor-

äthyl abspaltet unter Bildung von $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{COO} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix}$. Die Reaction verläuft dann ähnlich der Bildung von »Isatosäure« aus Phenylurethancarbonsäure beim Kochen mit Chlorkohlensäureester.

Ebensowenig beweist die Bildung von Benzoylanthranil⁴⁾, welche bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf »Isatosäure« erst bei hoher Temperatur (210°) und in unvollständiger Weise erfolgt, irgend etwas gegen die Anhydridformel. Anthranil ist aus »Isatosäure« bisher überhaupt nicht erhalten worden, was sehr auffallend wäre, wenn ihr die Formel einer Anthranilcarbonsäure zukäme.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1383. ²⁾ Dasselbst 16, 2227.

³⁾ Diese Formel scheint mir dem chemischen Verhalten des Anthranils immer noch am besten Rechnung zu tragen. Die Auffassung des Anthranils

als Anhydrid eines Phenylhydroxylaminaldehydes, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{O}$, nach Friedländer und Schreiber (l. c.), kann ich nicht theilen, da sie für den leichten Uebergang des Anthranils in Anthranilsäure und die Ersetzbarkeit eines Wasserstoffatoms durch Säureradical keine einfache Erklärung bietet. Auch die Beständigkeit des Anthranils gegen Mineralsäuren spricht gegen diese Auffassung (vergl. Bamberger, diese Berichte 27, 1556). Wenn es nicht gelingt, Anthranil durch Wasserabspaltung aus Anthranilsäure zu erhalten, so scheint mir daraus nichts anderes zu folgen, als dass die Neigung zur Bildung eines 4-gliedrigen Ringes (aus 3 Kohlenstoffatomen und 1 Stickstoffatom bestehend) nicht gross ist.

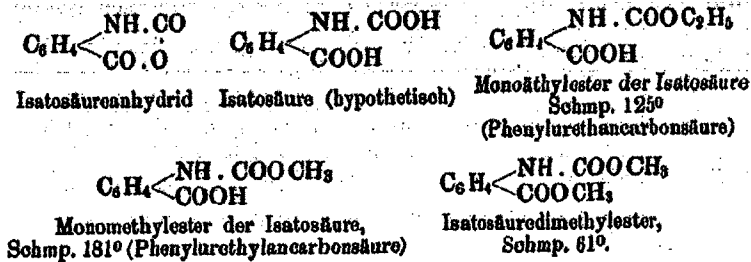
Analogien sind vorhanden:

Aus 1.8 g Naphtolsulfosäure lässt sich auch nicht durch Wasserabspaltung Naphtulton erhalten, während die umgekehrte Reaction leicht erfolgt.

⁴⁾ E. von Meyer und Th. Bellmann, Journ. prakt. Chem. (2) 33, 19.

Aus den angeführten Gründen halte ich die Anhydridformel für bewiesen. Die älteste Bezeichnung der Substanz als »Anthranilcarbon-säure« ist aus der Literatur zu streichen, da eine dieser Constitution entsprechende Verbindung, falls sie überhaupt existenzfähig sein sollte, bisher nicht dargestellt worden ist.

An der Benennung »Isatosäure« möchte ich aus Pietät gegen Kolbe möglichst wenig ändern. Ich schlage daher die Bezeichnung »Isatosäureanhydrid« vor. Als Isatosäure selbst ist dann die um 1 Mol. Wasser reichere zweibasische Säure zu betrachten, welche aber nicht existenzfähig ist. Die Bezeichnung ihrer Derivate ergibt sich nach folgenden Formeln:



Experimentelles.

Isatosäureanhydrid.

Vor dem Auffinden einer einfacheren Darstellungsmethode des Isatosäureanhydrids habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Verbindung einerseits aus Isatin, andererseits nach den Angaben von Niementowski und Rozański in möglichst ausgiebiger Weise zu gewinnen. Das letztere Verfahren ist zur Herstellung grösserer Mengen brauchbar, es ist jedoch sehr langes Kochen mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester erforderlich; die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte der angewendeten Anthranilsäure.

Es wurden z. B. 27 g Anthranilsäure mit 81 g Chlorkohlensäureäthylester am Rückflusskühler erhitzt, zunächst im Wasserbade, bis unter Salzsäureentwicklung und allmählicher Verflüssigung die Bildung des Isatosäuremonoäthylesters vor sich gegangen war. Dann wurde 25 Stunden lang auf dem Drahtnetz gekocht, wobei sich andauernd Salzsäure in schwachem Strom entwickelt, während sich die Flüssigkeit stark braun färbt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden mit kaltem Alkohol zerrieben, abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, bis der Alkohol farblos ablief, und schliesslich aus heissem Aceton oder Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden 13.5 g krystallisiertes, noch ziemlich dunkel gefärbtes Isato-

säureanhydrid erhalten. Bei einem anderen, mit gleichen Mengen angestellten Versuch waren nach 17-stündigem Kochen erst 8.8 g Isotösäureanhydrid entstanden.

Ich versuchte nun, zur Darstellung des Isotösäureanhydrids an Stelle von Chlorkohlensäureester Chlorkohlenoxyd zu verwenden.

8 g trocknes anthranilsaures Natrium wurden mit 11 g reinem Phosgen in ein Glasrohr eingeschmolzen und 2 Stdn. lang auf 100°, dann noch 1 Stde. auf 120° erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck im Rohr, es entwich neben Phosgen viel Salzsäuregas. Der Rohrinhalt war rein weiss und bestand aus einem Gemenge von Isotösäureanhydrid und Chlornatrium; Anthranilsäure war auch nicht mehr in Spuren vorhanden. Die Reaktionsmasse brauchte ich nur mit Wasser zu extrahiren und einmal umzukrystallisiren, um reines Isotösäureanhydrid zu erhalten.

Die Reaktionsbedingungen dieses Darstellungsverfahrens lassen sich in verschiedener Weise abändern. Giesst man z. B. eine Benzollösung von Phosgen in eine Benzollösung von Anthranilsäure, so fällt augenblicklich ein weisser Niederschlag aus, welcher ein Gemenge von Isotösäureanhydrid und salzsaurem Anthranilsäure darstellt.

Am einfachsten ist es, Phosgen in die wässrige Lösung¹⁾ von anthranilsaurem Natrium einzuleiten. Es ist leicht, auf solche Weise beliebige Mengen des Isotösäureanhydrids darzustellen. Man verfährt z. B. so, dass man 137 g Anthranilsäure in 53 g kohlensaurem Natrium und 2 1/2 L Wasser löst und in diese Lösung Phosgen einleitet. Es entsteht sofort ein Niederschlag, während die Reaction der Lösung sauer wird. Allmählich giebt man noch 53 g Natriumcarbonat in 5-procentiger, wässriger Lösung zu, mit der Vorsicht, dass die Lösung immer sauer bleibt. Das Phosgen wird anfangs vollständig absorbiert, zum Schluss weniger vollständig, sodass man gut thut, eine zweite Flasche mit aufgelöstem anthranilsaurem Natrium vorzulegen.

Der gelbliche, dicke Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Substanz so in derben Krystallen von leicht gelblichem Stich. Die Ausbeute ist bei genügend langem Einleiten von Phosgen fast quantitativ.

0.1690 g Sbst.: 0.0517 g H₂O, 0.3686 g CO₂.

0.1805 g Sbst.: 0.0557 g H₂O, 0.3929 g CO₂.

C₈H₅NO₂ (M = 161.94). Ber. C 58.89, H 3.09.

Gef. » 59.52, 59.40, » 3.42, 3.45.

Ueber die Eigenschaften des Isotösäureanhydrids lässt sich im Allgemeinen sagen, dass es eine für sich allein recht beständige, in

¹⁾ Vgl. W. Hentschel, diese Berichte 18, 978; Journ. prakt. Chem. (2) 27, 499.

Gegenwart anderer Substanzen aber sehr reactionsfähige Verbindung ist.

Durch stundenlanges Erhitzen auf 180° erleidet Isatosäureanhydrid keinerlei Veränderung; es zersetzt sich erst bei einer Temperatur von ungefähr 240° unter Gasentwicklung. Dabei findet ein eigentliches Schmelzen, wenn das Anhydrid rein ist, nicht statt, sondern nur ein Aufblähen, wie es Panatović¹⁾ auch von der *p*-Methylisatosäure beschreibt. Der Temperaturgrad, bei welchem diese sichtbare Volumveränderung eintritt, schwankt innerhalb weiter Grenzen. Während ich für die aus Aceton oder Alkohol krystallisirte Substanz Zersetzungstemperaturen zwischen 235 und 248° beobachtete; fand bei der aus Wasser krystallisirten Substanz eine sichtbare Veränderung im Schmelzpunktröhrchen selbst bei 290° noch nicht statt; nochmals aus Alkohol krystallisirt, zersetzte sich indessen dieselbe Substanz bei 240° . Der Punkt der Zersetzung ist also nicht constant und scharf bestimmbar, er scheint abhängig zu sein von der Krystallform und von der mehr oder minder feinen Vertheilung der Substanz.

Verhalten von Isatosäureanhydrid gegen Wasser.

Die Löslichkeit des Isatosäureanhydrids in siedendem Alkohol beträgt etwas über 8 pCt. und beim Erkalten krystallisiren aus der alkoholischen Lösung compacte, glänzende Prismen. In siedendem Wasser lösen sich nur etwa 0.7 pCt. und die Substanz krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadelchen; in der wässrigen Lösung sind dann Spuren von Anthranilsäure nachweisbar, durch Wasseranlagerung und Kohlensäureabspaltung aus dem Anhydrid entstanden. Ich stellte fest, dass die aus Wasser erhaltenen weissen Nadeln, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung von Isatosäureanhydrid haben und sich im Uebrigen ebenso wie dieses verhalten.

0.1790 g. Sbst.: 0.0495 g H_2O , 0.3875 g CO_2 .

0.2207 g Sbst.: 0.0667 g H_2O , 0.4804 g CO_2 .

$C_8H_5NO_2$ ($M = 161.94$). Ber. C 58.89, H 3.09.

Gef. » 59.06, 59.40, » 3.09, 3.38.

Verhalten von Isatosäureanhydrid gegen kohlensaures Natrium.

Das auf Lakmuspapier nicht sauer reagirende Isatosäureanhydrid löst sich gleichwohl in kalter Sodalösung langsam, aber bei längerem Schütteln vollständig auf. Am leichtesten erfolgt die Lösung, wenn die Vertheilung der Substanz eine sehr feine ist.

Ist die Einwirkung des kohlensauren Natriums nur von kurzer Dauer, so wird aus der alkalischen Flüssigkeit beim Ansäuern unverändertes Anhydrid gefällt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 33, 60.

3 g Isatosäureanhydrid wurden fein pulverisirt, mit einer kalten Lösung von 8 g kohlensaurem Natrium in 30 ccm Wasser in einer Reibschale angerieben, nach wenigen Minuten schnell filtrirt; das Filtrat, welches erst einen kleinen Theil des Isatosäureanhydrids gelöst enthielt, wurde sofort mit Schwefelsäure angesäuert. Es fiel ein krystallinischer, weisser Niederschlag aus, welcher ausgewaschen, im Exsiccator getrocknet und analysirt wurde.

0.1806 g Sbst.: 0.0542 g H₂O, 0.8900 g CO₂.

C₉H₅NO₃ (M = 161.94). Ber. C 58.89, H 3.09.

Gef. » 58.98, » 3.36.

Aus Alkohol krystallisirte diese Substanz in glänzenden, weissen Krystallen vom Zersetzungspunkt 240°.

Der krystallinische Niederschlag bestand demnach aus Isatosäureanhydrid.

Obwohl meine Bemühungen, die zweibasische Säure zu isoliren, ohne Erfolg waren, scheint doch die Annahme nicht unzulässig, dass beim Lösen in Soda eine Aufspaltung des Anhydrides stattfindet und das isatosaure Natrium kurze Zeit lang in der Lösung beständig ist, beim Ansäuern aber wieder in Anhydrid übergeht¹⁾.

Bei längerer Einwirkung kalter Sodalösung findet dagegen völlige Zersetzung statt. Sehr bald lässt sich Anthranilsäure nachweisen; indessen ist diese Säure neben Kohlensäure nicht das einzige Zersetzungsproduct.

Der Filtrerrückstand des obigen Versuchs wurde in einer Flasche mit 8 g kohlensaurem Natrium und 80 ccm Wasser geschüttelt. Nach einstündigem Schütteln war eine fast klare Lösung entstanden, welche filtrirt und mit Schwefelsäure angesäuert wurde. Es fiel jetzt ein sehr voluminöser, weisser Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure 0.22 g betrug. Diese Substanz, welche in überschüssiger Mineralsäure unlöslich, in Alkali dagegen leicht löslich ist, hat weder mit Isatosäure noch mit Anthranilsäure etwas zu thun. Am meisten wird davon erhalten, wenn man Isatosäureanhydrid mit heisser Sodalösung behandelt.

4 g Isatosäureanhydrid werden in 40 ccm kochende Natriumcarbonatlösung von 10 pCt. eingetragen und 10 Minuten lang gekocht. Das Anhydrid geht unter Kohlensäureentwicklung schnell in Lösung. Der mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällte, voluminöse Niederschlag wird so lange ausgewaschen, bis sich in dem Filtrat Anthranilsäure und Schwefelsäure nicht mehr nachweisen lassen, und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Man erhält so von dieser Verbindung den fünften Theil des angewandten Isatosäureanhydrids.

¹⁾ Entsprechend dem Verhalten der Pyrocinchonsäure. W. Roser, diese Berichte 15, 1319.

Die Substanz ist eine Lakmus stark röthende Säure, welche leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich ist und sich aus verdünntem Alkohol krystallisirt erhalten lässt. Sie schmilzt bei 165° unter gleichzeitiger Zersetzung. Mit salpetriger Säure liefert sie keine Diazoverbindung; in alkalischer Lösung lässt sie sich unzersetzt, ohne Bildung von Anthranilsäure, kochen; durch Zusatz starker Natronlauge wird sie aus dieser Lösung als Natriumsalz, durch Mineralsäuren als freie Säure in Form eines sehr voluminösen weissen Niederschlags gefällt. Beim Erhitzen mit gebranntem Kalk liefert diese Verbindung Diphenylamin und Anilin.

0.1769 g Sbst.: 0.3878 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₁₅H₁₃N₂O₅ (M = 298.08). Ber. C 59.98, H 4.03.

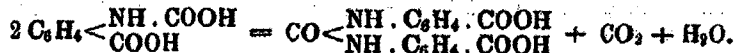
Gef. » 59.83, » 4.16.

Das in Wasser sehr leicht lösliche Natriumsalz wurde in weissen Krystallkrusten erhalten, von denen ich nach dem Trocknen bei Wasserbadtemperatur eine Natriumbestimmung ausführte.

0.2680 g Sbst.: 0.1047 g Na₂SO₄.

C₁₅H₁₀N₂O₅Na₂ + H₂O (M = 359.72). Ber. Na 12.72. Gef. Na 12.67.

Ich halte die Verbindung für eine Dicarbonsäure des Diphenylharnstoffs, entstanden aus 2 Mol. Isatosäure durch Austritt von Kohlensäure und Wasser nach der Gleichung:



Verhalten des Isatosäureanhydrids gegen Methylalkohol bei 130°.

G. Schmidt¹⁾ hat bereits einen Versuch über die Einwirkung von Methylalkohol auf Isatosäureanhydrid unter Druck beschrieben. Diese Arbeit ist in ihren Schlussfolgerungen durch eine jetzt als nicht zutreffend erkannte Voraussetzung über die Constitution der »Isatosäure« beeinflusst worden.

Nach Schmidt entsteht bei jener Einwirkung der feste Carboxylanthranilsäuremethylester,



und ein »gelbliches Liquidum«, welches er als Anthranilsäuremethylester betrachtet.

Man konnte nach dieser Angabe erwarten, durch genügend langes Erhitzen eine quantitative Ausbeute an Anthranilsäuremethylester zu erhalten. Musste doch ein Carboxylanthranilsäuremethylester mit Leichtigkeit Kohlensäure abspalten. Thatsächlich glaubte G. Schmidt beim Erhitzen jener Verbindung mit Glycerin Anthranilsäuremethylester

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 36, 374.

ester bekommen zu haben. Die Beschreibung des letzteren als eines gelben Oeles stimmte aber wenig zu den Eigenschaften, welche für den auf anderem Wege erhaltenen, in grossen, weissen Krystallen erstarrenden Anthranilsäuremethylester gefunden wurden¹⁾.

Es interessirte mich daher, den Versuch unter denselben Bedingungen zu wiederholen, unter welchen G. Schmidt gearbeitet hat.

5 Glühröhren wurden mit je 5 g Isatosaureanhydrid und 15 g Methylalkohol beschickt und auf 130—135° erhitzt. Die Zeitdauer des Erhitzens betrug theils 2, theils 4½, theils 11 Stdn. Beim Oeffnen war in den Röhren etwas Druck vorhanden, aber nicht sehr viel. Der Inhalt jedes einzelnen Rohres wurde mit Wasserdampf abgetrieben, so lange als das Destillat noch deutliche Farbreaction beim Diazotiren und Combiniren mit einer ammoniakalischen Lösung von β -Naphtholdisulfosaure R gab. Das flüchtige Oel wurde durch vollständiges Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Aethers isolirt.

Nach dem Abtreiben mit Wasserdampf wurde die rückständige Flüssigkeit, welche sauer reagirte und beim Erkalten eine reichliche Menge weisser Krystalle abschied, filtrirt und die Mutterlauge ebenfalls mit Aether erschöpft.

Die verschiedene Erhitzungsdauer der Röhren war auf das Resultat ohne wesentlichen Einfluss; bei dem 11-stündigen Erhitzen hatte sich nur etwas mehr Harz gebildet. Als Hauptproduct war stets nicht flüchtige bezw. schwerflüchtige Substanz entstanden, deren Menge in trockenem Zustande (mit etwas Harz gemischt) 3—3.8 g betrug, während das flüchtige Oel nur 1.1—1.6 g wog.

Die feste Substanz bestand aus dem durch etwas Harz²⁾ verunreinigten sauren Isatosauremethylester (Phenylurethylancarbon-säure), welcher durch Lösen in Soda, Ausfällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig rein erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 181°. Sie erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem aus Anthranilsäure und Chlorkohlensäuremethylester entstehenden sauren Isatosauremethylester und ging bei weiterer Methylierung in neutralen Isatosauremethylester vom Schmp. 61° über.

Dagegen wurde weder durch längeres Erhitzen mit Methylalkohol auf 130°, noch durch Erhitzen mit Glycerin auf 200° aus diesem Isatosauremonomethylester Anthranilsäuremethylester erhalten (siehe später).

¹⁾ E. Erdmann und H. Erdmann, diese Berichte 32, 1216.

²⁾ Das Harz betrug 0.51—0.96 g, es ist in Soda unlöslich; aus demselben lässt sich ein neutraler Körper isoliren, welcher aus Alkohol krystallisirt und vielleicht den Methylester der oben beschriebenen Diphenylharnstoffdicarbon-säure darstellt.

Das in geringerer Menge entstandene flüchtige Oel, je nach der Länge des Erhitzens und nach der Reinheit des angewendeten Isatosaureanhydrids mehr oder weniger gelb gefärbt, war keine einheitliche Verbindung. Es reagirte auf feuchtes Lakmuspapier sauer und wurde beim Stehen trübe, ohne zu krystallisiren. Das durch 11-stündiges Erhitzen erhaltene Product löste sich nicht klar in der 500-fachen Menge Wasser.

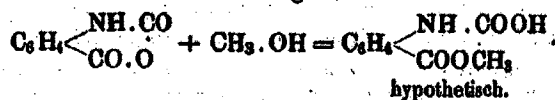
In allen Fällen liess sich dem Oel durch Schütteln mit Soda-Lösung etwas Anthranilsäure sowie eine Substanz entziehen, welche durch Ansäuern der alkalischen Lösung als krystallinischer weisser Niederschlag ausfiel und durch den Schmelzpunkt mit dem sauren Isatosauremethylester identificirt wurde. Der letztere ist nämlich mit Wasserdämpfen auch etwas flüchtig. Das von seinen sauren Verunreinigungen befreite Oel enthält noch zwei verschiedene Ester: seiner Hauptmenge nach besteht es in der That aus Anthranilsäuremethylester, welcher der ätherischen Lösung des Oeles durch wiederholtes Schütteln mit mässig verdünnter Salzsäure entzogen werden kann und, wenn er aus dem sauren Salz durch Sodalösung in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abgetrieben wird, nunmehr zu weisser Krystallmasse erstarrt und jetzt alle charakteristischen Eigenschaften des reinen, bei 24.5° schmelzenden Anthranilsäuremethylesters aufweist. Die ätherische Lösung des gelben Oeles enthält nach vollständiger Entfernung des Anthranilsäuremethylesters noch einen anderen Ester, welcher nur schwach basische Eigenschaften hat und beim Verdunsten des Aethers als Oel zurück bleibt, bald aber krystallinisch erstarrt. Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 61°, liefert mit Sublimatlösung eine aus Wasser in weissen Nadeln krystallisirende Quecksilberverbindung und verseift sich mit alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Anthranilsäure. Sie ist identisch mit dem Isatosauredimethylester. Dagegen war Anthranil in dem Oel nicht nachzuweisen.

Die Einwirkung von Methylalkohol auf Isatosaureanhydrid bei 130--135° verläuft also in erster Linie nach der Gleichung:



Ein kleiner Theil des so entstandenen sauren Isatosauremethylesters methylirt sich unter der Einwirkung überschüssigen Methylalkohols weiter zu neutralem Ester.

In mehr untergeordneter Weise erfolgt die Aufspaltung des Anhydrides nach der anderen Richtung:



Dieser isomere Isatosäuremonomethylester, welcher auch als Carboxymethylcarbanilsäure bezeichnet werden könnte, ist nicht existenzfähig; er zerfällt theilweise in Kohlensäure und Anthranilsäuremethylester und giebt andererseits wohl Anlass zur Bildung von Harnstoffderivaten.

Nebereactionen ist das Auftreten von etwas freier Anthranilsäure, sowie die Bildung harziger Producte zuzuschreiben, welche bei Anwendung einer etwas niedrigeren Temperatur als 130° wahrscheinlich ganz vermieden werden würden.

Isatosäuremonomethylester.

Diese Verbindung, welche auch als Phenylurethylancarbonensäure oder als Carboxymethylanthranilsäure bezeichnet werden kann, ist identisch mit der von G. Schmidt irrthümlich als »Carboxylanthranilsäuremethylester« aufgefassen Substanz. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt 5° höher, als Schmidt angegeben hat.

Einfacher als aus Isatosäureanhydrid wird sie erhalten durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Anthranilsäure.

14 g Anthranilsäure, 42 g Chlorkohlensäuremethylester wurden am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Es entwickelte sich reichlich Salzsäure. Die entstandene weisse Krystallmasse wurde mit Wasserdampf behandelt, um überschüssigen Chlorkohlensäureester zu entfernen, dann abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

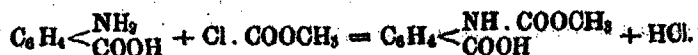
Die neue Verbindung wurde so in weissen Nadeln erhalten, welche bei 181° schmelzen, sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser lösen und aus heissem Wasser auskrystallisiren.

0.1891 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3888 g CO₂, 0.0801 g H₂O.

C₉H₉NO₄ (M = 198.74). Ber. C 55.37, H 4.65.

Gef. » 55.39, » 4.74.

Die Substanz reagirt sauer, löst sich daher leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Die ätherischen und alkalischen Lösungen zeigen schwache blaue Fluorescenz. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird der Ester unter Rückbildung von Anthranilsäure verseift. Seine Constitution ist durch die Bildungsweise gegeben:



Mit Wasserdämpfen ist dieser saure Ester zwar schwer, aber doch etwas flüchtig. Eine Bestimmung der Flüchtigkeit ergab für 1 L Destillat 0.0305 g, welche mit Aether ausgeschüttelt und durch den unveränderten Schmelzpunkt mit dem Ester identificirt werden konnten.

In Anthranilsäuremethylester geht Isatosäuremonomethylester weder durch Erhitzen mit Methylalkohol, noch durch Erhitzen mit Glycerin über, wie die beiden folgenden Versuche beweisen.

1 g Isatosäuremonomethylester (aus Isatosäure erhalten) wurde mit 8 g Methylalkohol im Rohr 4 Stunden lang auf 130–135° erhitzt. Bei Oeffnung befand sich im Rohr kein Druck. Die anfangs klare Lösung erstarrte krystallinisch. Die ausgeschiedenen Krystalle waren unveränderter Isatosäuremonomethylester vom Schmelzpunkt 181°. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat war vom ersten Tropfen an klar, ohne milchige Trübung.

2 g Isatosäuremonomethylester wurden mit 20 g Glycerin im Oelbade auf 200° erhitzt, entsprechend dem Versuch von G. Schmidt¹⁾. Schon unter 150° begann sich Kohlensäure zu entwickeln, die Gasentwicklung wurde über 150° lebhaft. Nach einer Stunde wurde mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf abgetrieben. Die ersten Tropfen des Destillates gingen sofort klar über, nicht milchig getrübt. Die Extraction des Destillates mit Aether ergab nach Abdestilliren des Aethers einen minimalen Rückstand von 0.009 g. Das entstandene Reactionsproduct war also nicht mit Wasserdampf flüchtig. Es wurde aus der rückständigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether gewonnen als ein gelber Syrup, der sich wie eine primäre Base verhält, völlig geruchlos ist und blau fluorescirende, alkoholische und ätherische Lösungen giebt. Dieser blauen Fluorescenz ist die Annahme von G. Schmidt zuzuschreiben, dass er bei diesem Versuch Anthranilsäuremethylester erhalten habe²⁾.

Von diesem Syrup, der sich in Wasser schwer, in verdünnten Säuren leicht löst und mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung liefert, wurden 1.602 g gewonnen. Näher untersucht habe ich dieses Product einer jedenfalls complicirten Reaction nicht.

Isatosäuredimethylester.

Der neutrale Isatosäuremethylester wird am einfachsten erhalten durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf Anthranilsäuremethylester.

10 g Anthranilsäuremethylester wurden mit 10 g Chlorkohlensäuremethylester übergossen und am Rückflusskühler 1 Stunde lang gekocht. Das Reactionsproduct wurde in Wasser eingetragen, mit verdünnter Salzsäure behandelt, ausgewaschen und aus Alkohol krystallisirt.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 36, 376.

²⁾ Sehr viele Derivate der Anthranilsäure geben blau fluorescirende Lösungen, bekanntlich auch die Anthranilsäure selbst (vergl. Br. Pawlewski, diese Berichte 31, 1693).

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man den Isatosäuremonomethylester, gleichviel ob derselbe aus Isatosäure und Methylalkohol oder aus Anthranilsäure und Chlorkohlensäuremethylester dargestellt ist, mit der 5-fachen Menge Methylalkohol übergiesst, Salzsäure einleitet und einige Stunden am Rückflusskühler kocht. Der unveränderte saure Ester ist durch Sodaaflösung leicht zu entfernen. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert die neue Verbindung bei langsamem Verdunsten in langen, glänzendweissen Nadeln, welche bei 61° schmelzen.

0.1716 g Sbst. (bei 80° getrocknet): 0.8626 g CO₂, 0.0821 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₄ (M=207.66). Ber. C 57.40, H 5.30.

Gef. » 57.67, » 5.35.

Der Isatosäuredimethylester ist leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Benzol. In heissem Wasser ist er viel schwerer löslich, als der Monomethylester und als der Anthranilsäuremethylester. 1 g Isatosäuredimethylester löst sich noch nicht vollständig in 1 L siedendem Wasser. Die klar filtrirte Lösung trübt sich beim Erkalten und beim Stehen scheiden sich feine weisse Nadelchen ab, welche ebenfalls bei 61° schmelzen. In kaltem Wasser sind dieselben fast unlöslich, zum Unterschiede von Anthranilsäuremethylester, welcher sich in der 500-fachen Menge kalten Wassers klar löst.

Mit Wasserdämpfen ist der Isatosäuredimethylester reichlich flüchtig, pro Liter Destillat werden 1.27 g des krystallisirten Esters erhalten.

Überschüssige alkoholische Kalilauge verseift ihn zu Anthranilsäure.

333. H. W. Bakhuis Roozeboom: Erkennung von Racemkörpern in festem und flüssigem Zustande.

(Eingegangen am 1. August.)

Die beiden jüngsten Abhandlungen¹⁾ des Hrn. Ladenburg geben mir Veranlassung, noch einmal auf obiges Thema zurück zu kommen.

Ich hatte im Hefte vom 13. März²⁾ eine Abhandlung gegeben, worin die Frage behandelt wurde, wie man mittels Löslichkeitsbestimmungen feste Racemkörper von inactiven Gemischen unterscheiden kann.

Hr. Ladenburg publicirte nachher (S. 864) eine Mittheilung über diesen Gegenstand, welche — wie er in einer Note bemerkt — un-

¹⁾ Diese Berichte 32, 864 und 1822.

²⁾ Diese Berichte 32, 537.

abhängig war von der meinigen, und er meinte, er habe die Frage einfach und vollständig gelöst.

Ich kann diese Meinung nicht theilen. Erstens ist seine Behandlung der Frage weniger vollständig, als die meinige, weil er weder die pseudoracemischen Mischkrystalle, noch die partiell-racemischen Verbindungen in Vergleich gezogen hat, und zweitens ist seine Formulierung ungenau.

Er sagt: »Man bestimmt die Löslichkeit der Substanz ohne und mit Zusatz einer kleinen Menge des einen activen Componenten. Sind die Löslichkeiten verschieden, so liegt eine racemische Verbindung, sind sie gleich, ein Gemenge vor.«

In der zweiten Mittheilung (S. 1822) wird die Ungenauigkeit dieser Formulierung zugegeben, nachdem Prof. Heydweiller darauf aufmerksam gemacht hatte, dass eventuell eine racemische Verbindung durch Zusatz eines Componenten eine Löslichkeits-Verminderung erfahren könnte, die zufällig gerade durch die Menge des gelösten Componenten compensirt wird.

Dass die erste Formulierung ungenau war, liegt in der Unbestimmtheit des Begriffs Löslichkeit, wenn in der Lösung mehr als ein Stoff neben dem Lösungsmittel anwesend ist. Ich hatte darum statt dessen Nachdruck gelegt auf die Lösungscurven bei constanter Temperatur, welche den Gehalt der Lösung sowohl an *d*- als an *l*-Körper zum Ausdruck bringen. Dadurch hatte ich bereits in meiner ausführlichen Abhandlung¹⁾, welche noch etwas früher, als die erste des Hrn. Ladenburg erschien, das Kriterium in einer Form ausgesprochen, zu welcher jetzt Hr. Ladenburg, ohne mich zu nennen, auch gelangt ist. Es steht darin wörtlich (l. c. S. 500):

»Ist die inactive Substanz ein Conglomerat von *D*- und *L*-Körpern, so sind alle drei Lösungen [es sind damit gemeint die Lösungen gesättigt an inactiver Substanz und an inactiver mit rechts- oder links-drehender Substanz] identisch und inactiv; ist die Substanz ein Racemkörper, so ist die erste Lösung inactiv, die zweite rechtsdrehend, die dritte linksdrehend.

Hr. Ladenburg scheint hierauf wenig geachtet zu haben.

Meine zweite Bemerkung richtet sich gegen die Note S. 1825 dieser Berichte. Ich hatte die Ansicht von Hrn. Ladenburg (diese Ber. 32, 52) beanstandet, dass bei der Umwandlungstemperatur partiell racemischer Verbindungen die gleiche Löslichkeit der Componenten stattfinden muss. Er erklärt sich jetzt mit mir einverstanden, dass dies stattfinden kann, aber nicht muss, schreibt aber die Unrichtigkeit einer unglücklichen Wendung des betreffenden Satzes zu.

¹⁾ Zeitsch. physikal. Chem. 28, 494.

Demgegenüber muss ich aber bemerken, dass der unrichtige Satz so klar wie möglich von Hrn. Ladenburg ausgesprochen war. Meiner Ansicht nach war er nur eine Folge der Unklarheit, die über die Umwandlungserscheinungen herrschen bleibt, so lange nicht die allgemeine Lage der Lösungsisothermen dabei in Betracht gezogen wird. Erst dadurch konnte ich¹⁾ sichere Merkmale für die Charakterisirung auch der partiell racemischen Verbindungen angeben.

Wie nöthig dergleichen Betrachtungen sind, die im Allgemeinen auf der Phasenregel fussen, geht am deutlichsten hervor bei Betrachtung des dritten Punktes, über welchen ich eine Bemerkung zu machen habe.

Nachdem Hr. Ladenburg jetzt das wahre Kriterium zur Unterscheidung zwischen inactiven Gemengen und racemischen Verbindungen gefunden zu haben meint, will er es anwenden, um zu sehen, ob flüssige Körper, wie *i*-Limonen, *t*-Coniin, *t*-Pipicolin, inactive Gemenge oder racemische Verbindungen sind. Unglücklicherweise wird hierbei übersehen, dass obiges Kriterium vollkommen einwandfrei ist, wenn es sich um feste Körper handelt, aber völlig unzulässig für flüssige Körper. Für Jeden, der die allgemeinen Sätze der Phasenlehre versteht, ist das selbstverständlich. Aus meiner Abhandlung hätte es, nach Analogie mit dem dort über die pseudoracemischen Mischkrystalle Angeführten, auch ersehen werden können. Ebenso wie für den Fall, dass eine continuirliche Reihe Mischkrystalle besteht, wird auch für den Fall, dass die flüssigen *d*- und *l*-Körper sich in allen Verhältnissen mischen können, nur eine continuirliche Lösungscurve bestehen. Diese Mischbarkeit ist eben die Ursache, dass bei jedem Mischungsverhältniss von *i*- mit *d*- oder *l*-Körpern nur eine flüssige Phase sich in Gleichgewicht stellt mit dem zugefügten Lösungsmittel. Daher ist der Unterschied in der Phasenzahl, welcher bei festen Körpern bestand, zwischen einem inactiven Gemenge (zwei Phasen) und einer racemischen Verbindung (eine Phase) weggefallen bei flüssigen Gemischen.

abhängig davon, ob ein inactiver flüssiger Körper viel, wenig oder gar keine racemischen Moleküle enthält, wird bei Zusatz von *d*- (oder *l*-) Körpern eine sich stetig ändernde Mischungsreihe erhalten, und damit wird correspondiren eine sich stetig ändernde Zusammensetzung ihrer Lösung in einem oder anderem Lösungsmittel.

Wenn daher Hr. Ladenburg bei Coniin und Pipicolin nach Zusatz der *d*-Base zur inactiven auch in der Lösung einen Ueberschuss an rechtsdrehender Base gefunden hat, beweist dies nichts für und nichts wider die racemische Natur der inactiven Basen. Sein Kriterium war hier ungültig, und praktisch wird sich

¹⁾ l. c. Seite 503.

das hierin zeigen, dass er bei geändertem Ueberschuss von d (oder l) Base auch eine andere Lösung finden wird.

Es bleibt nur noch die Frage, ob im Verlauf der Lösungscurve vielleicht noch ein charakteristisches Merkmal gelegen sein kann zur Erkennung racemischer Verbindung in der flüssigen Mischung. Die Besprechung dieser Frage kann zu gleicher Zeit zum besseren Verständnis von Ladenburg's Versuchen mit Limonen dienen.

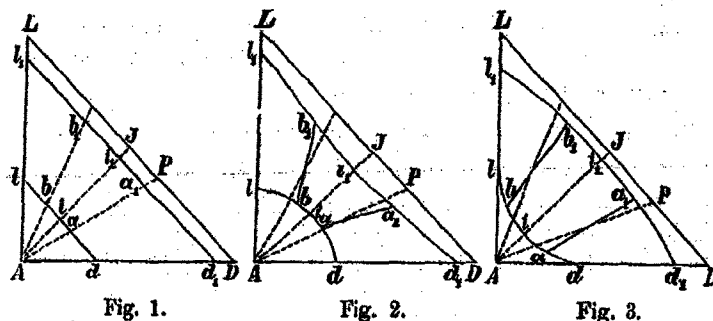


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Wenden wir uns zuerst zur flüssigen Mischung selber. Man konnte die Mischungsreihe aus d - und l -Körper in allen Verhältnissen untersuchen auf die eine oder andere physikalische Eigenschaft wie Densität, Brechungsvermögen, Viscosität u. s. w. Im idealen Fall, dass jegliche Beeinflussung der d - und l -Moleküle ausgeschlossen ist, würde die untersuchte Eigenschaft sich nicht ändern mit dem Mischungsverhältnis. In solchem Fall wäre die Reihe der gesättigten Lösungen wohl darstellbar durch die gerade Linie ld , Fig. 1. In dieser Figur wird der Gehalt der an D - oder L -Körper gesättigten Lösung durch die Punkte d und l dargestellt. Wenn dies geschieht auf 100 g Lösung und $AD = AL = 100$ genommen wird, stellen D und L die reinen activen Körper dar, und Punkte der Linie LD ihre Mischungen, Punkt J die inactive. Hierzu ist weiter zu bemerken, dass die flüssigen Mischungen ebenso Lösungsmittel aufnehmen wie umgekehrt, sodass nach erreichtem Gleichgewicht die Reihe der Mischungen nicht mehr durch LD , sondern etwa durch $l_1 d_1$ dargestellt wird.

In diesem, theoretisch meist einfachen Fall werden die coexistierenden Lösungen und Mischungen a und a_1 , b und b_1 , i und i_1 auf Linien liegen, die durch A gehen, also jedesmal dasselbe Verhältniss $\frac{D}{L}$ aufweisen.

Der genannte, theoretisch meist einfache Fall wird nun voraussichtlich sehr selten vorkommen. Meistens wird die Molekularattraction der D - und L -Moleküle gegenseitig eine andere sein, als die der

gleichartigen. Dann wird jede physikalische Eigenschaft nicht mehr unabhängig sein vom Gehalt der Mischung. So lange noch keine racemischen Moleküle gebildet werden, wird jede Eigenschaft, graphisch dargestellt als Function der Zusammensetzung, eine continuirliche Curve bilden mit zwei symmetrischen Hälften. So wird es nun auch sein mit der Lösungcurve. Diese wird aber jetzt abweichen von der geraden Linie und also die Gestalt wie *lid* in Fig. 2 oder 3 zeigen können.

Nach dem, was früher von mir bei Lösungen, gesättigt mit Mischkrystallen, abgeleitet ist¹⁾, ist es sehr wahrscheinlich, dass in Fig. 2 und 3 wohl mit der inactiven Mischung *i*, auch eine inactive Lösung *i* besteht, dass aber jetzt nicht mehr das Verhältniss $\frac{D}{L}$ in den übrigen correspondirenden Lösungen und Mischungen gleich sein wird. In Fig. 2 werden voraussichtlich die Lösungen einen kleineren, in Fig. 3 einen grösseren Gehalt des Ueberschusses an *D*- und *L*-Körper enthalten, als in der flüssigen Mischung der *D*- und *L*-Körper anwesend ist. Daher entstehen aus Lösungsmittel und Mischung *P* die zwei coexistirenden Flüssigkeiten *a* und *a*₁ wie angedeutet.

Vielleicht ist so das Resultat der Untersuchung des Hrn. Ladenburg mit Limonen zu verstehen. Er fand²⁾ in der Lösung in wässrigem Alkohol keinen Ueberschuss an *d*-Limonen, wenn dieser in der Limonemischung wohl im Ueberschuss war. Vielleicht ist in diesem Fall die Abweichung der Linie *a*₁ *a* von *AP* (Fig. 2) so gross, dass *a* beinahe bei *i* liegt, jedenfalls wenn *P* nicht weit von *J* entfernt war. Ganz inactiv kann die Lösung dennoch nicht gewesen sein, und Zufügung eines grösseren Ueberschusses an *d*-Limonen müsste die Lösung successiv von *i* nach *d* verschieben.

Die Mischung und die Lösung werden nun complicirter, wenn noch Bildung racemischer Moleküle stattfindet. So lange diese aber nicht vollständig ist, bleibt die Continuität aller Eigenschaften und also auch der Curve *lid* bestehen. Da weiter die racemischen Moleküle in ihrer Löslichkeit auf allerlei Weise von derjenigen der activen Moleküle abweichen können, kann ihre Bildung nichts anderes zur Folge haben, als eine Verstärkung oder Abschwächung der Abweichungen von Fig. 1, welche in Fig. 2 und 3 verzeichnet sind, und es ist bis jetzt unmöglich, daraus abzuleiten, ob und in welchem Maasse die Bildung racemischer Moleküle stattgefunden hat.

Nur in dem sehr besonderen Fall, dass die inactive Mischung ganz aus racemischen Molekülen besteht, würde natürlich die Mischungsreihe von *L* bis *D* nicht eine continuirliche Reihe

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chemie 8, 522 u. s. w. und 28, 305.

²⁾ Diese Berichte 82, 1823.

Mischungen, sondern deren zwei, $L + R$ und $R + D$, darstellen. Damit würden correspondiren zwei Lösungscurven li und ld , welche sich im Punkte i , der jetzt besser mit r zu bezeichnen wäre, unter einem Knick begegnen müssten.

Bei noch so geringer Dissociation der racemischen Moleküle verschwindet dagegen dieser Knick; deshalb ist auch dieses Kriterium wenig geeignet, Sicherheit zu geben.

Ich komme also zum Ergebniss, dass die Versuche mit Limonen, Coniin und Pipecolin die Frage nach der Existenz flüssiger Racemkörper keinen Schritt weiter gebracht haben und dass die Löslichkeitsversuche kein geeignetes Mittel zur Entscheidung dieser Frage sind.

Amsterdam, 30. Juli 1899.

334. J. W. Brühl: Ueber Alkyldiazourethane (sogen. Nitrosoalkylurethane).

(Eingegangen am 17. Juli)

Hr. Hantzsch sucht in einer neulichen Abhandlung¹⁾ nachzuweisen, dass J. Thiele's sogen. Nitrosourethan in Wirklichkeit kein $C_2H_5O.CO.NH(NO)$ sei, sondern ein Diazourethan, $C_2H_5O.CO.N:N.OH$. Die Auffassung des genannten Körpers als einer Diazoverbindung halte auch ich für die richtige und habe dies bereits vor zwei Jahren ausgesprochen²⁾. Hantzsch stellte einen Aether dieser Verbindung dar, welchem er die Constitution $C_2H_5O.CO.N:N.OCH_3$ zuschreibt. Dem isomeren, aus Methylurethan durch Nitrosirung erhältlichen Körper ertheilt er, ohne ein Wort der Begründung, die längst widerlegte Structur $C_2H_5O.CO.N(CH_3).NO$. Dass die sogen. Nitrosoalkylurethane aus Alkylurethan und Salpetersäure keinesfalls Nitrosoverbindungen sind, sondern Diazoverbindungen, habe ich am angegebenen Orte, wie mir scheint, zum mindesten ebenso überzeugend nachgewiesen, wie dies jetzt Seitens Hantzsch's für Thiele's sogen. Nitrosourethan geschehen ist. Der oben erwähnte, von Hantzsch dargestellte Aether ist ein Sauerstoffäther, das durch Nitrosirung von Methylurethan gewonnene Product ist dagegen ebenso sicher ein Stickstoffäther. Daraus folgt aber noch keineswegs, dass der letztere eine Nitrosoverbindung sein müsste. Es scheint mir vielmehr alles dafür zu sprechen, dass hier

¹⁾ Diese Berichte 32, 1706 (1899).

²⁾ loc. cit. 30, 816 (1897).

ein diazoartiges Gebilde vorliegt, für welches ich in einer späteren Untersuchung¹⁾ die Constitution $C_2H_5O.CO \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ N=N \\ \diagdown \\ O \end{array}$ als die zur Zeit annehmbarste befürwortete²⁾.

Ich lege übrigens auf diese Strukturformel nicht den geringsten Werth, wohl aber erachte ich die diazoartige Beschaffenheit dieses Körpers durch das optische Verhalten desselben als zuverlässig festgestellt. Wenn der isomere Sauerstoff-Aether, welchem Hantzsch die Formel $C_2H_5O.CO.N=N.OCH_3$ ertheilt, in der That ein Diazoäther ist, was ich auch für wahrscheinlich halte, so würden also zwei structurisomere Diazoäther vorliegen, deren verschiedene Beständigkeit nichts Ueberraschendes hätte.

Heidelberg, im Juli 1899.

335. O. Kym: Zur Kenntniss einiger amidirter α -Phenyl-Benzimidazol-derivate.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im Anschluss an die kürzlich gebrachte Mittheilung über einige amidirte Phenyl-Benzoxazole³⁾ möchte ich im Folgenden noch einige analoge Benzimidazol-derivate beschreiben.

Benzoyl-Dinitranilin⁴⁾ wird leicht erhalten durch Erhitzen von Dinitranilin (1:2:4) mit Benzoylchlorid auf 160--180°. Ich erhielt den in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Körper nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Xylol in Form weisser, etwas gelblicher Nadeln vom festen Schmp. 201--202°. (Muttetlet giebt den Schmp. zu 220° an.)

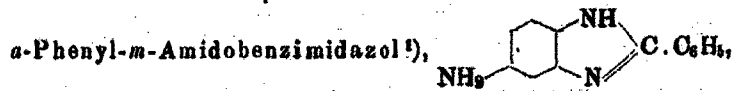
$C_{12}H_9N_2O_2$. Ber. C 54.35, N 3.13.
Gef. » 54.42, » 3.01.

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 25, 604 (1898).

²⁾ Meine Versuche bezogen sich allerdings auf das nächst höhere Homologe, $C_2H_5O.CO \begin{array}{c} C_2H_5 \\ \diagup \\ N=N \\ \diagdown \\ O \end{array}$, was aber für die vorliegende Frage natürlich ohne Bedeutung ist.

³⁾ Diese Berichte 32, 1427.

⁴⁾ Muttetlet, Bull. Soc. Chim. [3] 19, 519--521.

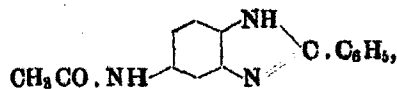


lässt sich leicht durch Reduction von Benzoyl-Dinitranilin mit Zinnchlorür und Salzsäure gewinnen. Sein Chlorzinn doppelsalz ist schwerlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Uebersättigen mit Soda wird die freie Base als grauweisses Krystallpulver erhalten. Durch Reinkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weisse, etwas rothstichige Nadelchen vom Schmp. 296–297°. (Mullelet 286°)

Die Base hält hartnäckig Krystallwasser zurück und muss zur Analyse scharf getrocknet werden. Ihre Lösungen zeigen violette Fluorescenz.

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.64, H 5.26.
Gef. » 74.75, » 5.36.

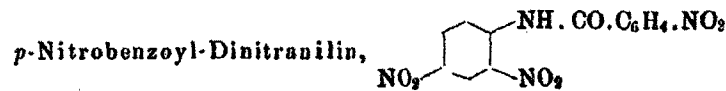
α-Phenyl-*m*-Acetylamido-Benzimidazol,



bildet sich sogleich beim Uebergiessen der Base mit Essigsäureanhydrid; die Base löst sich darin unter starker Erwärmung und scheidet sich gleich wieder krystallinisch aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Acetylderivat in blasseröthlichen, feinen Nadeln. Diese verlieren bei etwa 165° Krystallflüssigkeit und schmelzen bei weiterem Erhitzen scharf bei 245–246°.

$C_{15}H_{13}N_3O$. Ber. C 71.71, H 5.77.
Gef. » 71.62, » 5.61.

Das Acetylderivat löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; durch einen Ueberschuss von Salzsäure wird es als weisses, salzsaures Salz ausgefällt, das sich farblos in kaltem Wasser löst. Aus der wässrigen Lösung füllt Natriumacetat das *α*-Phenyl-Acetylamido-Benzimidazol alsdann rein weiss aus.



wird genau so dargestellt wie das zuvor beschriebene Benzoyl-Dinitranilin. Es wurde gegen Ende der Reaction bis auf 200° erhitzt. Der schliesslich erhaltene Krystallkuchen wird zur Entfernung von unveränderten Ausgangsmaterialien am besten mit etwas kaltem Aceton verrieben. Es bleibt dann ein blaugelbes, krystallinisches Pulver zurück, das durch andauerndes Kochen mit viel Eisessig oder

¹⁾ Mullelet, l. c.

Aceton in Lösung gebracht wird. Auf Zugabe von Wasser zu der heissen Lösung scheiden sich rasch voluminöse, blasengelbe Nadelchen ab, deren Schmp. bei 195—196° liegt.

$C_{13}H_8N_4O_7$. Ber. C 47.00, H 2.41.
Gef. » 46.65, » 2.73.

p-Amido-*a*-Phenyl-*m*-Amidobenzimidazol,



wird leicht erhalten durch Reduction des oben beschriebenen Körpers mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das Zinndoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff entzint und das Filtrat auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Das zurückbleibende, weisse, salzsaure Salz wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit concentrirtester Sodalösung übersättigt; es scheidet sich die Base dann in Gestalt glänzender Nadelchen ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man lange, glänzende, bräunliche Nadeln, die bei etwa 150° Krystallflüssigkeit verlieren, wieder fest werden und scharf bei 235—236° schmelzen. Während die frisch mit Soda gefällte Base anfangs in Wasser und namentlich Alkohol leicht löslich ist, nimmt diese Löslichkeit bei wiederholtem Umkrystallisiren ganz erheblich ab. Sämmtliche Lösungen, namentlich aber die alkoholische oder ätherische, erscheinen im auffallenden Lichte prachtvoll violett.

Analyse (Sbst. bei 160° getrocknet).

$C_{13}H_{12}N_4$. Ber. C 67.24, H 5.36.
Gef. » 67.29, » 5.56.

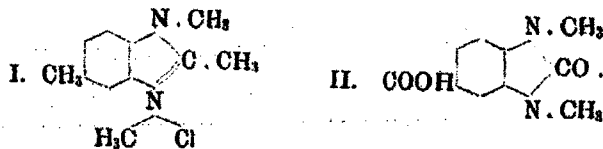
Befeuchtet man die Diamidobase mit Essigsäureanhydrid, so acetylirt sie sich wie die analogen Basen unter starker Erwärmung. Da das weisse Acetylderivat in den üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und sein Schmp. ausserdem über 305° liegt, wurde auf eine Analyse verzichtet.

Zürich, Universitätslaboratorium.

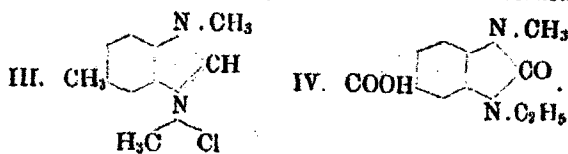
386. Joh. Pinnow und C. Sämann: Die Oxydation von Halogenalkylaten der Benzimidazole.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Die Oxydation des *N*- α -2-Trimethylbenzimidazolchloromethylats (I) mit Permanganat hatte wider Erwarten einen chlorfreien Körper gegeben. Dass Dimethylphenylenharnstoffcarbonsäure, *N,N'*-Dimethylbenzimidazol-*m*-carbonsäure (II) vorlag, beweisen folgende Thatsachen:



Die gleiche Säure wurde erhalten durch Oxydation des *N*-2-Dimethylbenzimidazolchloromethylats (III). Dass das α -Methyl oxydiert wurde und nicht das neu herantretende, zeigte ferner das Entstehen einer um CH_2 reicheren Substanz aus dem Trimethylbenzimidazolbromäthylat, der *N*-Methyl-*N'*-äthylbenzimidazol-*m*-carbonsäure (IV).



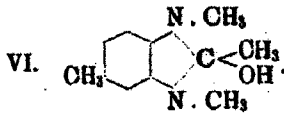
Das neu herantretende Alkyl muss an Stickstoff und nicht an den α -Kohlenstoff gebunden sein. Denn für ein verschiedenartiges Verhalten beider Alkyle gegen Permanganat ist bei gleicher Bindung kein Grund abzusehen. Die Stellung der Carboxylgruppe ergab sich aus der Oxydation des *N*- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylats (V),



zu einem neutralen Körper, dem Dimethylphenylenharnstoff.

Für die Formulierung der Körper als Harnstoffe gelten folgende Erwägungen. Phenole konnten nicht vorliegen, weil die Oxydation des *N*- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylats einen in Alkali unlöslichen Körper gegeben hatte. In eine der Alkylgruppen war Sauerstoff nicht eingetreten; denn ein Alkohol wäre von Brom oder unterbromiger Säure angegriffen worden. Salzsäure wirkte bei 150° nicht, Benzoylchlorid beim Kochen kaum ein. Nimmt man an, dass als

Zwischenproducte durch Einwirkung des aus dem Permanganat frei werdenden Kalis Hydroxyderivate sich bilden und ertheilt diesen die bereits von St. Niementowski ¹⁾ berücksichtigte Carbinolform (VI), so braucht man in letzterer nur Methyl und Hydroxyl durch Sauerstoff ersetzen.



Mit dieser Auffassung stimmt überein die Identität des aus Methylphenylenharnstoff durch Methyliren erhaltenen Körpers mit dem Dimethylphenylenharnstoff aus *N*- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylat.

Experimenteller Theil.

Zur Umwandlung des von St. Niementowski ²⁾ beschriebenen *N*- α -*m*-Trimethylbenzimidazoljodmethylats in das Chloromethylat bedienten wir uns des bereits früher erprobten Verfahrens ³⁾: Ersatz des Jods mittels Bleiacetat durch den Essigsäurerest und Eindampfen des Filtrats mit Salzsäure. Die Abscheidung des Jodbleis wird durch Zugabe des gleichen Volumens Alkohol vervollständigt; da ein geringer Ueberschuss Bleiacetat zur Anwendung kommt, so schlägt Salzsäure etwas Chlorblei nieder; dasselbe wird abfiltrirt; den Rest entfernt man durch Schwefelwasserstoff oder Eindampfen zur Syrupconsistenz und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol. Die alkoholische Lösung wird wieder zum zähen Syrup eingedampft und dieser Rückstand aus Aceton oder einem Gemisch von wenig Alkohol und viel Aceton umkrystallisirt. Das Trimethylbenzimidazolchloromethylat bildet feine, zu Büscheln vereinigte, weisse Nadeln, die bei 110° (uncorr. wie auch die übrigen Temperaturangaben) theilweise in ihrem Krystallwasser schmelzen, wieder fest werden und beim Erhitzen bis 267° nur etwas sich bräunen und sintern. Der Körper löst sich spielend in Wasser und heissem Alkohol, leicht auch in kaltem Alkohol, mässig in heissem, schwer in kaltem Aceton, nicht in Aether. Ausbeute: aus 27.8 g rohem Jodmethylat 14.55 g rohes Chloromethylat.

0.3083 g exsiccatorrockne Sbst.: 0.0457 g Gewichtsverlust bei 100–110°.

$C_{11}H_{15}N_3Cl + 2aq.$ Ber. aq 14.60. Gef. aq 14.82.

0.2623 g Sbst.: 0.1793 g AgCl.

$C_{11}H_{15}N_3Cl.$ Ber. Cl 16.87. Gef. Cl 16.91.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1887.

²⁾ Diese Berichte 20, 1886.

³⁾ Diese Berichte 30, 2854.

Dimethylphenylharnstoffcarbonsäure
(*N-N'*-Dimethylbenzimidazol-*m*-carbonsäure).

14.55 g Trimethylbenzimidazolchloromethylat wurden in 150 com Wasser gelöst und bei 90—95° innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde 31 g Kaliumpermanganat, gelöst in 600 com Wasser in 6 Portionen zugegeben. Aus der vom Braunstein abfiltrirten und eingedampften Lösung schlug Salzsäure 2.9 g einer Säure nieder, die sich bei der Prüfung nach Beilstein als chlorfrei erwies, in heissem Eisessig leicht, in kaltem Eisessig, heissem Alkohol, Essigester, Aceton mässig, schwer in Wasser sich löst. Sie bildet zu Warzen vereinigte, weisse Nadeln, die bei 281—282° schmelzen und auf die Geschmacksnerven ohne Wirkung sind; das Calciumsalz schmeckt schwach salzig¹⁾.

0.2242 g Sbst.: 0.4773 g CO₂, 0.0295 g H₂O.

0.2104 g Sbst.: 25.5 com N (22.5°, 756.7 mm).

C₁₀H₁₀N₂O₂. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 58.06, » 4.93, » 13.63.

In Ammoniak löst sich die Säure leicht; beim Eindampfen der Lösung verbleibt ein Rückstand, der nur schwer wieder in Wasser eingeht, die freie Säure; in starker Salzsäure löst sich die Substanz nicht. Durch Kochen mit Wasser und Kreide erhält man das in Wasser ziemlich leicht lösliche Calciumsalz, das zu Warzen vereinigte Nadeln bildet, sich mässig in Methyl-, schwer in Aethyl-Alkohol löst.

0.2409 g Sbst.: 0.0261 g Gewichtsverlust bei 100°.

0.2142 g getrocknete Sbst.: 0.0455 g CaCO₃.

(C₁₀H₉N₂O₂)₂Ca + 3aq. Ber. aq 10.71. Gef. aq 10.83.

(C₁₀H₉N₂O₂)₂Ca. Ber. Ca 8.89. Gef. Ca 8.50.

Beim Kochen mit Bleioxyd in wässriger Lösung entsteht ein in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Bleisalz, das sich mässig in heissem, schwer in kaltem Wasser löst und gleichfalls mit 3 Mol. Wasser krystallisirt.

0.3881 g Sbst.: 0.0265 g aq.

(C₁₀H₉N₂O₂)₂Pb + 3aq. Ber. aq 8.05. Gef. aq 7.84.

Mit Kupferoxyd wurde kein Salz erhalten; Kochen mit Quecksilberoxyd gab nur ein in Wasser unlösliches, amorphes, weisses Pulver. Chromsäure in Eisessig begann bei 65° einzuwirken; ein faecesbares Product war nicht zu erhalten. $1\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen mit der sechsfachen Menge 20-procentiger Salzsäure im Rohr auf 145—153° ergab neben wenig Schmierer laut Schmelzpunkt die unveränderte Substanz. 4 Minuten langes Kochen mit der doppelten Menge Benzoylchlorid lieferte gleichfalls nur unveränderte Säure und etwas Benzoesäure.

¹⁾ Die Halogenalkylate der Benzimidazole zeichnen sich durch intensiv bitteren Geschmack aus wie Chinolinjodmethylat u. a. w.

säuremethylester. Brom in Eisessig und unterbromige Säure wirkten nicht ein, da selbst sehr geringe Mengen derselben, die mit überschüssiger Säure behandelt waren, nach längerer Zeit mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnten. Sehr verdünnte Permanganatlösung wurde in der Hitze nicht entfärbt.

Die Oxydation war nicht glatt verlaufen; trotz des Verbrauches der theoretischen Menge Permanganat liessen sich nach dem Neutralisieren der von der Säure abgesaugten Lösung mit Soda durch neuen Zusatz von 16 g Permanganat innerhalb 2 Stunden wieder bei 90–95° noch 2.57 g (einmal aus Alkohol umkrystallisirter) Säure gewinnen, und selbst dann war die Oxydation nicht beendet. Denn als Kali zum Filtrate gegeben wurde, fiel ein bald erstarrendes Oel (1.8 g) nieder, und daneben trat der Geruch nach Methylamin auf. Das Oel wurde mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, zur Entfernung unveränderten Tetramethylbenzimidazolins, und nach dem Schütteln mit Ammoniak zur Beseitigung der Essigsäure aus Ligroin umkrystallisirt: Nadeln und Prismen vom Schmp. 103–104°, die sich in allen organischen Solventien, ausgenommen kaltes Ligroin, leicht, in Wasser schwer lösen und ein in kalter Salzsäure schwer lösliches, mit Wasser dissociirendes Chlorhydrat geben, das gleichfalls in Nadeln krystallisirt. Ebenso löst verdünnte Essigsäure nur wenig der Substanz. Der Körper stellt Dimethyltoluylenharbstoff (*N-N'*-*m*-Trimethylbenzimidazol) vor.

0.1454 g Sbst.: 0.8648 g CO₂, 0.0883 g H₂O.

0.1849 g Sbst.: 18.6 com N (16.7°, 745.2 mm).

C₁₀H₁₂N₂O. Ber. C 68.18, H 6.82, N 15.91.

Gef. » 68.43, » 6.75, » 15.70.

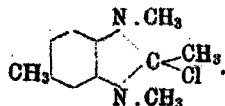
Besser, bis zu 60 pCt. des angewandten Chlormethylats steigend, sind die Ausbeuten an Säure, wenn das Permanganat in Portionen von 0.1–0.2 g hinzugefügt und mit dem neuen Zusatz bis zur Entfärbung der Lösung gewartet wird. Die gelbe Farbe der Oxydationsflüssigkeit rührt her von geringen Mengen einer rothen, durch Säure fällbaren Substanz.

Der Reactionsverlauf kann nicht als völlig aufgeklärt gelten. Einmal verläuft trotz vorsichtiger Zugabe des Permanganats die Oxydation nicht glatt. Denn der Permanganatverbrauch stimmt nur an Oxydation des Methyls zu Kohlensäure, während ein erheblicher Theil des zunächst entstehenden Formaldehyds (erkennbar am Geruch) entweicht. Ferner fällt Dimethyltoluylenharbstoff erst nieder auf Zusatz von Kali und scheint sich durch dessen Wirkung aus einem noch unbekanntem Zwischenkörper zu bilden. Waren doch die Bedingungen zu seiner Abscheidung bereits vorher gegeben. Endlich muss man auch mit einer Oxydation der Salze und nicht allein des Carbinols rechnen. Zunächst bildet sich ein schwerlösliches Permanganat, das

sich unter Oxydation seines organischen Theiles zersetzt. Später kann unter Umsetzung mit Kaliumcarbonat, entstanden aus dem Kali des Permanganats und der Kohlensäure aus α -Methyl, ein schwerlösliches Carbonat niederfallen¹⁾.

Die Säure wird nitriert in der Kälte in concentrirter schwefelsaurer Lösung oder durch Kochen mit Salpetersäure von 1.345 spec. Gewicht; daneben entsteht ein neutrales, in Ammoniak unlösliches Product. Nach der Stickstoffbestimmung wüchste ein Dinitrodimethylphenylenharnstoff vorliegen, also unter Abspaltung von Kohlensäure entstanden sein. Dann ist eine Nitrogruppe an Stelle der

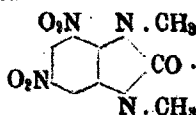
¹⁾ Diese Beobachtungen veranlassten uns, die Frage der Constitution der Benzimidazolhalogenalkylate zu streifen. Sollte Halogenalkyl addirt werden unter Lösung der Doppelbindung, dass sich Körper in der Art der Imidchloride bildeten?



Nach den Untersuchungen L. Knorr's über die Addition von Jodmethyl und Benzoylchlorid an Antipyrin und Methylchinaldon (Ann. 293, 1 und 42) hatte diese Vermuthung wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Die Mittheilung von Hantzsch (diese Berichte 32, 595) über die Bildung einer wahren Base aus Phenylmethylacridiniumchlorid und deren Umlagerung in ein Carbinol war zur Zeit nachstehender Versuche noch nicht erschienen.

Einstündiges Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 140° wirkt auf Dimethylbenzimidazolchloromethylat nicht ein, obschon aus den Salzen der Phenylumbasen im gleichen Falle tertiäre Aniline abgespalten werden; ja selbst die Diamine reagiren, wenn auch unvollständig, bei dieser Temperatur (diese Berichte 32, 1401). Ebenso wenig veränderte fünfminutenlanges, gelindes Sieden mit Anilin die Substanz. Dagegen wurde aus Chinolinjodmethylat bei 2 1/2-stündigem Erhitzen mit Ammoniak im Druckrohr auf 140° eine braune, aus Anilin in Nadeln krystallisirende Substanz, aber kein Chinolin gewonnen. Phenylumbasen, Chinolinumbasen und die hier behandelten Körper darf man demnach nicht in Parallele stellen. Ferner genügt zur Abscheidung des Carbinols aus dem *N*- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylat nicht die äquivalente Menge Kali; geringere Löslichkeit in Lauge als in Wasser kann nicht die Ursache der auf weiteren Zusatz von Kali entstehenden Fällung sein, da an sich das Carbinol in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Mit Natriummethylat wird wie mit Kali aus *N*- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylat das Carbinol und kein Methoxyderivat gewonnen. Da nun Lobry de Bruyn und A. Steger (Rec. trav. chim. 18, 14) gezeigt haben, dass eine Lösung von Natrium sogar in wässrigem Methylalkohol fast ausschliesslich Methylat enthält, kann der Verlauf des letzten Versuchs nur so gedeutet werden, dass ein Ammoniumsalz vorliegt, ein Theil desselben mit dem wenigen vorhandenen Natriumhydrat unter Abscheidung der Base und deren Umlagerung reagirt, von Neuem das übrig

Carboxylgruppe getreten und, da meistens Nitrogruppen zu einander *m*-Stellung einnehmen, darf man wohl dem Körper folgende Constitutionsformel zuschreiben:



0.2062 g Sbst.: 39.95 com N (14°, 754.6 mm).

$C_9H_8N_4O_2$. Ber. N 22.22. Gef. N 22.42.

Die Substanz krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, welche bei 270° noch nicht schmelzen; keines der beiden Nitroproducte wird von 70-proc. Schwefelsäure oder Kalilauge in solchem Grade angegriffen, dass eine Aufklärung der Constitution sich darauf hätte gründen können. Essigsäure, welche die nicht nitrierte Säure aus ihren Salzen abscheidet, fällt die nitrierte Säure nicht.

N-m-Dimethylbenzimidazoljodmethylat.

Bereits früher ¹⁾ ist darauf verwiesen worden, dass die Reduction des *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidins bei höherer Temperatur mit verdünnter Salzsäure und Zinn grössere Mengen *N-m*-Dimethylbenzimidazol liefert. Diese Beobachtung wurde verfolgt. Es gaben 20 g Nitrodimethyltoluidin, die mit 575 g 4.4-proc. Salzsäure und 17 g Zinn bei Siedehitze reducirt wurden, nur 1.3 g bis 245°, 2.6 g von 245—260° und 6 g über 260° siedender Base, also Dimethylbenzimidazol. Noch etwas günstiger gestaltete sich das Verhältniss bei Verwendung der gleichen Menge 3.8-proc. Säure. Die Ausbeute an Dimethylbenzimidazol, welches einmal der verlustreichen Krystallisation aus Aether unterworfen war, stieg bis 20.7 pCt. der Theorie.

gebliebene Natriumoxyd zwischen Wasser und Alkohol sich theilt und dergestalt das gesammte Salz in Carbinol verwandelt wird, ohne dass das Methylat zur Geltung kommt. Endlich setzt aus Chlorammonium bei anhaltendem Kochen das Carbinol Ammoniak in Freiheit (Prüfung durch Geruch und feuchtes rothes Lakmuspapier); die Lösung scheidet dann beim Erkalten nichts mehr aus; Alkali ruft wieder einen Niederschlag hervor. Kocht man jedoch nur kurze Zeit, so krystallisirt der grösste Theil des Carbinols.

Eine Theilung zweier Basen in die Säure findet nicht statt. In einer heissen Lösung des Chlormethylats und Ammoniak liegt nicht das gleiche Product vor wie in der frisch bereiteten Lösung des Carbinols mit Chlorammonium. Diese Thatsache zwingt dazu, eine Atomverschiebung beim Uebergang von Salz in Carbinol und umgekehrt anzunehmen und dem Halogenalkylat die Formel eines substituirten Chlorammoniaks zuzuertheilen, mag auch die Indifferenz des Salzes gegen Ammoniak unter Druck hiermit nicht im Einklange zu stehen scheinen.

¹⁾ Diese Berichte 80, 3120.

Das Jodmethylat wurde hieraus durch dreistündiges Erhitzen auf 100° mit der gleichen Menge Jodmethyl in benzolischer Lösung erhalten. Es bildet feine, weisse, atlasglänzende Nadeln, die sich sehr leicht in heissem, ziemlich leicht auch in kaltem Wasser lösen.

0.2564 g Sbst.: 0.2085 g AgJ.

0.2188 g Sbst.: 0.1780 g AgJ.

$C_{10}H_{13}N_2J$. Ber. J 44.09. Gef. J 43.91, 43.96.

Das *N-m*-Dimethylbenzimidazolchlormethylat, aus dem Jodmethylat wieder über das Acetat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol-Aceton in zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmp. 223—229°.

Ausbeute 9.35 g aus 17 g Jodmethylat.

0.8783 g Sbst.: 0.0322 g Gewichtsverlust bei 110°.

0.3398 g bei 110° getrocknete Sbst.: 0.2489 g AgCl.

$C_{10}H_{13}N_2Cl + aq$. Ber. aq 8.39. Gef. aq 8.68.

$C_{10}H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 18.07. Gef. Cl 18.12.

8.3 g Chlormethylat wurden in 80 ccm Wasser gelöst und anfangs bei 55°, später unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 100° innerhalb 10 Stunden mit 19 g Kaliumpermanganat, gelöst in 320 ccm Wasser, versetzt. Die Säure wurde in der oben beschriebenen Weise isolirt und zuerst aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt (Ausbeute 2.1 g), dann aus Eisessig; Nadeln vom Schmp. 280.5°, die auch in Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnissen mit der aus Trimethylbenzimidazolchlormethylat erhaltenen Substanz übereinstimmen.

0.2056 g Sbst.: 0.4419 g CO_2 , 0.0963 g H_2O .

$C_{10}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 58.25, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 58.60, » 5.24, » 13.6.

Trimethylbenzimidazolbromäthylat.

Brom- und Jod-Aethyl werden an Trimethylbenzimidazol nicht mit der gleichen Leichtigkeit addirt wie Jodmethyl; so gaben 2.4 g Trimethylbenzimidazol und 2.7 g Jodäthyl in 24 ccm Benzol nach einstündigem Erhitzen auf 100° nur 1.1 g Jodäthylat und 4 g Trimethylbenzimidazol mit 4 g Bromäthyl in 28 ccm Benzol, gleichfalls eine Stunde bei 100° gehalten, 2.3 g Bromäthylat. Aus 6 g Trimethylbenzimidazol wurden nach 2½-stündigem Erhitzen mit der gleichen Menge Bromäthyl 3.9 g Bromäthylat gewonnen. Die Ausbeute an Jodmethylat pflegte 90 pCt. zu übersteigen. Die Producte sind auch schwerer und nur mit grösseren Verlusten zu reinigen¹⁾. Das Tri-

¹⁾ Addition von Bromäthyl in alkoholischer Lösung ist nicht zu empfehlen. Gaben doch 5 g Trimethylbenzimidazol, mit der gleichen Menge Bromäthyl und 25 ccm Aethylalkohol 2½ Stunden auf 100° erhitzt, wohl 5.75 g in Aceton schwerlöslicher Substanz, aus welcher aber nur 2.65 g vom Schmp. 234—237° gewonnen wurden, während der in der Mutterlauge verbliebene Antheil selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren zwischen 145 und 165° schmolz.

methylenimidazolbromäthylat krystallisiert aus Alkohol-Aceton gemäss der Betrachtung durch das Mikroskop in rhomboidischen Tafeln, die bei 236–237° schmelzen, in Wasser, Eisessig, heissem Alkohol und Essigester sich sehr leicht, ziemlich leicht auch in den beiden letzten kalten Solventien, mässig in heissem, schwer in kaltem Aceton, nicht in Aether lösen.

0.4162 g Sbst.: 0.0142 g Gewichtsverlust bei 110°.

0.2072 g bei 110° getrocknete Sbst.: 0.1465 g AgBr.

$2C_{12}H_{17}N_2Br + aq.$ Ber. aq 3.24. Gef. aq 3.4.

$C_{12}H_{17}N_2Br$ Ber. Br 29.74. Gef. 30.08.

N-Methyl-*N'*-äthylbenzimidazol-*m*-carbonsäure.

Auch die Oxydation gestaltet sich nicht so günstig wie die der Methylderivate. Mag auch die Ausbeute an roher Säure nicht beträchtlich hinter der Theorie zurückbleiben, so wird doch analysenreines Product in schier verschwindender Menge erhalten. Ob die Oxydation beendet ist, erkennt man einerseits an der Zeit, welche die Entfärbung nach Zugabe von 0.1 g Permanganat erfordert (nach vollständiger Oxydation über 1 Stunde bei 65°), oder daran, dass die von der Säure abgesaugte Flüssigkeit mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag mehr giebt. 3.3 g Trimethylbenzimidazolbromäthylat, gelöst in 66 ccm Wasser, wurden mit 8.7 g Permanganat, gelöst in 175 ccm Wasser, versetzt anfangs bei 48–50°, später bei 55–65°. Die Ausbeute an roher Säure betrug 1.7 g, an reiner, aus Alkohol fünfmal umkrystallisirter Säure 0.5 g. Aus 2.65 g Bromäthylat, mit 8.1 g Permanganat oxydirt, wurden erhalten 1.55 bzw. 0.35 g Säure. Die *N*-Methyl-*N'*-äthylbenzimidazol-*m*-carbonsäure krystallisiert in feinen, weissen, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmp. 233–234°, löst sich spielend in Eisessig und heissem Essigester, leicht in kaltem Essigester und heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol, heissem Aceton und Wasser, schwer in den letzten kalten Solventien und heissem Benzol.

0.2507 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

0.1431 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 738 mm).

$C_{11}H_{13}N_2O_2$ Ber. C 60.0, H 5.45, N 12.73.

Gef. » 59.81, » 5.64, » 12.85.

N- α -Dimethylbenzimidazolchlormethylat

wird aus dem von O. Fischer¹⁾ beschriebenen Jodmethylat über das Acetat erhalten. 22 g Jodmethylat gaben 8.6 g Chlormethylat, die aus der concentrirten, wässrigen Lösung durch Fällen mit Alkohol abgechieden waren. Bei einer Probe auf Jod, ausgeführt mit 0.15 g dieses rohen Productes, wurde der Schwefelkohlenstoff nur sehr

¹⁾ Diese Berichte 25, 2841.

schwach gefärbt. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in vielfach aneinander gelagerten Prismen, die bei 204° etwas sintern, wieder fest werden und zwischen 225° und 230° schmelzen. Sie krystallisiren mit 2 Mol. Wasser, deren eines beim Trocknen unter 100°, das zweite langsam bei 110—120°, schnell bei 140—150° entweicht; das erste Mal war also die Substanz im Krystallwasser geschmolzen. Der Schmelzpunkt des bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Körpers liegt bei 241°.

0.4121 g Sbst.: 0.0809 g Gewichtsverlust im Wasserbadtrockenschranke.

$C_{10}H_{13}N_3Cl + 2aq.$ Ber. 1aq 7.74. Gef. 1aq 7.50.

0.3035 g bei 90—100° getrockneter Sbst.: 0.2043 g AgCl.

0.3807 g bei 90—100° getrockneter Sbst.: 0.2565 g AgCl.

$C_{10}H_{13}N_3Cl + aq.$ Ber. Cl 16.55. Gef. 16.65, 16.57.

0.2654 g Sbst., getrocknet unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 145°: 0.0401 g Gewichtsverlust.

$C_{10}H_{13}N_3Cl + 2aq.$ Ber. 2aq 15.48. Gef. 2aq 15.11.

Dimethylphenylharnstoff.

Auch die Oxydation des *N*- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylates verläuft über 70° zu heftig; nicht eine Spur Dimethylphenylharnstoff liess sich aus der Reactionsflüssigkeit isoliren. Daher wurden 2.2 g Chloromethylat mit 5.1 g Permanganat unter Innehalten der üblichen Verdünnung oxydirt anfangs bei Zimmertemperatur, dann bei 47—52°, endlich bei 57—64°. Das Eintragen des Permanganates wurde auf 3 Tage vertheilt. Vom Braunstein wurde heiss abgesaugt; beim Erkalten schieden sich 1.15 g feiner Nadeln ab, die, aus Aether und wenig Benzol mehrfach umkrystallisirt, bei 108.5—110° schmolzen. In starker Salzsäure löst sich die Verbindung, dann scheidet sich ein schwerlösliches Chlorhydrat ab, das sich in nicht zu wenig Wasser klar löst, um bald darauf den von Salzsäure völlig freien Dimethylphenylharnstoff fallen zu lassen. Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Benzol und heissem Aether, mässig in kaltem Aether, heissem Ligroin und Wasser, schwer in den letzten kalten Solventien. Zumal aus Wasser krystallisirt er in schönen, langen Nadeln.

0.2230 g Sbst.: 0.5437 g CO_2 , 0.1268 g H_2O .

0.1548 g Sbst.: 23.2 ccm N (15°, 757 mm).

$C_9H_{10}N_2O.$ Ber. C 66.67, H 6.17, N 17.28.

Gef. » 66.50, » 6.32, » 17.49.

Methylphenylharnstoff.

Dasselbe Product wie durch Oxydation des *N*- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylates erhält man durch Methyliren des Methylphenylharnstoffs.

Erhitzen des bromwasserstoffsäuren *o*-Nitranilins mit Methylalkohol auf 100° liefert fast allein Monomethylnitranilin; wenigstens begann dessen Reductionsproduct erst bei 237° zu destilliren, während der Siedepunkt des *o*-Amidodimethylanilins bei 217.5° gefunden ist¹⁾. Das rohe Amidomethylanilin (7.2 g) löst man in Benzol (80 ccm), giebt Phosgen in Toluol (80 g der 20-proc. Lösung) hinzu und dann in kleinen Portionen unter Erhitzen auf dem Wasserbade und häufigem Durchschütteln geschmolzene, fein zerriebene Soda (6.5 g). Nach dem Erkalten wird abgesaugt, etwas mit Benzol gewaschen, mit Wasser sorgfältig angerieben, wieder abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, so lange beim Erkalten desselben sich Krystalle abscheiden. Diese (3.1 g) werden aus Alkohol umkrystallisirt: Nadeln vom Schmp. 191—192°, die sich leicht in heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol und heissem Wasser, nicht in Aether lösen. Durch ihre Unlöslichkeit in Aether unterscheiden sie sich vom Dimethylphenylenharnstoff durch ihre Fähigkeit, ein Natriumsalz zu geben, das in Wasser leicht, schon in verdünnter Natronlauge schwer löslich ist, vom Phenylenharnstoff. Natrium- und Silber-Salz dissociiren mit Wasser.

0.1990 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.1029 g H₂O.

0.1942 g Sbst.: 32.5 ccm N (16°, 748 mm).

C₈H₉N₂O. Ber. C 64.86, H 5.41, N 18.92.
Gef. » 64.33, » 5.72, » 19.17.

Zur Methylierung eignete sich das Silbersalz nicht. Wurde dasselbe mit Methylalkohol angerieben und mit der gleichen Menge Jodmethyl am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln etwa 2 Stunden erhitzt, so war an die Stelle des flockigen, voluminösen Silbersalzes schweres Jodsilber getreten, der Alkohol enthielt nur Methylphenylenharnstoff (Schmp. 191°) und Spuren eines in Aether löslichen Oeles. Daher wurden 2.1 g Methylphenylenharnstoffnatrium mit 5 g Methylalkohol und 2 g Jodmethyl 4 Stunden auf 103—106° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich eine geringe Menge brennbaren Gases, wohl Dimethyläther; ein Theil des Methylphenylenharnstoffnatriums hatte sich mit dem Methylalkohol unter Bildung von Alkoholat umgesetzt und dieses war mit dem Jodmethyl in Reaction getreten. Der Methylalkohol wurde verjagt, der Rückstand mit Aether ausgezogen, das Unlösliche mit verdünnter Natronlauge aufgeköcht und sowohl der Aetherrückstand, dem durch Natriumbisulfid das Jod entzogen war, wie die in kalter Lauge unlösliche, jetzt in Aether leicht eingehende Masse aus Aether umkrystallisirt: Nadeln vom Schmp. 108.5—109.5°, die in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln und Salzsäure mit dem

¹⁾ Diese Berichte 32, 1668.

oben beschriebenen Dimethylphenylenharnstoff übereinstimmten. Erst durch vierfache, verlustreiche Krystallisation aus Aether wurde Constanz im Schmelzpunkt und damit der gewünschte Werth erreicht. Zweckmäßiger erwies sich, leider zu spät, die Krystallisation des Chlorhydrates aus Salzsäure, welcher eine Krystallisation aus Wasser zu folgen hat; gefunden wurde schon nach zweimaliger Krystallisation des Rückstandes der Mutterlaugen als Schmp. 107—109°.

Aus der Identität der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen Körper folgt einerseits die Zugehörigkeit der Oxydationsproducte der Benzimidazolhalogenalkylate zu den Harnstoffen, andererseits, dass die Alkylierung am Stickstoff stattgefunden hat, die zuletzt beschriebene Verbindung also keine Methoxygruppe enthält.

N- α -N'-Trimethylbenzimidazolinol

wird erhalten durch Einwirkung von Natriummethylat oder Kaliumhydrat auf *N- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylat*.

2 g *N- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylat* werden in 7 ccm reinem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.4 g Natrium in 7 ccm Methylalkohol versetzt; nach kurzer Zeit wird das doppelte Volumen Aether zugefügt, vom Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt: Vielfach an einander gelagerte, dünne Prismen vom Schmp. 164—165°.

1.6 g *N- α -Dimethylbenzimidazolchloromethylat* wurden in 7 ccm Wasser gelöst und 0.65 g Kali zugegeben. Ausscheidung trat erst beim Erhitzen ein und wurde allmählich stärker. Da nur 0.4 g Carbinol ausgefallen waren und das Filtrat trotz erneuten Erhitzens keinen Niederschlag gab, wurde nach Zusatz von 2 g Kali gekocht, die ausserdem 0.95 g Substanz niederschlagen. Nach mehrmaliger Umkrystallisation aus Methylalkohol lag das gleiche Product vor, wie es das zuerst beschriebene Verfahren geliefert hatte (Schmp. 163.5—164.2°).

0.1634 g Sbst.: 0.4084 g CO₂, 0.1189 g H₂O.

C₁₀H₁₄N₂O. Ber. C 67.42, H 7.87.

Gef. » 68.17, » 8.02.

Jena, Berlin.

887. Clemens Winkler: Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Bei der quantitativen Bestimmung der Metalle auf elektrolytischem Wege verwendet man ganz allgemein Kathoden aus kegelförmig oder cylindrisch gebogenem Platinblech, auf welche man unter Einhaltung geeigneter Stromdichte das fragliche Metall aus seiner Lösung niederschlägt. Als Anode dient hierbei ein zweckmässig zur Spirale gewundener, starker Platindraht, welcher im Centrum des die Kathode bildenden Conus oder Cylinders steht. Bei solcher Anordnung ist die Stromdichte an der inneren Metallfläche grösser, als an der äusseren, und dementsprechend setzt sich auch der Metallüberzug überwiegend an sie an. Man hat nun zwar dieser Ungleichheit dadurch zu begegnen gesucht, dass man die Kathode durchlochte oder mit Schlitzern versah, doch hat diese Abänderung bei Weitem noch keine gleichmässige Ablagerung des Metallniederschlags auf der inneren und der äusseren Fläche der Kathode zur Folge. Felix Oettel¹⁾ suchte dem Mangel dadurch zu begegnen, dass er als Kathode ein ebenes, nicht gebogenes Platinblech verwendete und der Anode die Gestalt einer Gabel mit spiralig gewundenen Enden gab. In der That wird auf solche Weise eine an beiden Polflächen und überhaupt allenthalben nahezu gleiche Stromdichte erzielt, dafür tritt aber leicht ein anderer Mangel, nämlich ein mangelhaftes Anhaften des Metallniederschlags an der Kathode, ein, welches bis zum Ablösen desselben in Gestalt sich zusammenrollender Häutchen gehen kann. In dem einen wie dem anderen Falle ist man an die Einhaltung einer bestimmten Stromdichte und damit an diejenigen einer oft beträchtlichen Fällungsdauer gebunden.

Schlägt man das zur elektrolytischen Abscheidung gelangende Metall nicht auf die breitverlaufende Fläche eines Platinbleches, sondern auf Platindraht nieder, so umhüllt es diesen in Gestalt einer in sich geschlossenen Schicht, einer Röhre vergleichbar, deren Wandung man durch die fortdauernde Wirkung des Stromes fast beliebig verstärken kann. Die Ablagerung vollzieht sich dann mit grösster Gleichmässigkeit rings um den Kathodendraht, und es zeigt sich selbst bei minder compacten Metallniederschlägen nicht die mindeste Neigung zum Ablättern. In Folge dessen wird die Kathodenoberfläche nicht allein weit besser ausgenutzt, sondern man kann auch mit ungleich grösserer Stromdichte und deshalb weit schneller arbeiten, als mit einer conischen, cylindrischen oder auch schalenförmigen Elektrode.

¹⁾ Felix Oettel, Zeitschr. für Elektrotechnik u. Elektrochemie 1894, 192.

Da ein Platindraht nur geringe Oberfläche darbietet, so ist bei Metallfällungen die Anwendung desselben in gestreckter Form ausgeschlossen. Dagegen wird der Zweck in überraschend vorzüglicher Weise erreicht, wenn man den Draht in Gestalt eines Gewebes verwendet. Eine derartige Elektrode ist durch die Firma G. Siebert in Hanau auf meine Bitte angefertigt worden. Das verwendete Platindrahtgewebe besitzt bei 0.12 mm Drahtstärke 250 Maschen pro qcm und wiegt pro 100 qcm 10 g. Ein 10.5 cm langes und 5.5 cm breites Stück derselben wurde, um die erforderliche Verstärkung zu geben, an seinen Begrenzungen auf 2 bis 3 mm umgefaltet, in der Mitte mit einem angenieteten, starken Leitungsdraht aus Platin versehen und sodann bis auf einem etwa 5 mm weiten Schlitz, der zum Einlass der Anode dient, zu einem Cylinder von 5 cm Höhe und 3.5 cm Durchmesser zusammengebogen. Das Gewicht dieser Elektrode betrug nur 13 g, also viel weniger, als dasjenige einer Blechelektrode von gleicher Grösse, doch war andererseits auch ihre Platin-Oberfläche eine entsprechend geringere. Denn da die geformte Drahtlänge des Gewebes 260 cm, die Drahtstärke aber 0.12 mm betrug, so berechnet sie sich nur zu 9.8 qcm.

Zu den mit dieser Elektrode vorgenommenen Metallfällungen diente die im Laboratorium übliche Einrichtung für elektrolytische Bestimmungen, bei welcher für gewöhnlich conische oder cylindrische Kathoden aus Platinblech in Anwendung kommen. Man arbeitete im vorliegenden Falle mit ungleich grösserer Stromdichte, als sonst, und erzielte in Folge dessen, unbeschadet des Festhaftens und meist auch der sonstigen Beschaffenheit der Metallniederschläge, eine ausserordentlich rasche Ausfällung. Die Dauer derselben lässt sich auf den vierten Theil der sonst üblichen Zeit veranschlagen, und es dürfte überflüssig sein, über die Einzelheiten der vorgenommenen Versuche zu berichten.

Nicht unwichtig erscheint es, dass man auf diese Weise die Fällung des Kupfers auch aus schwefelsaurer Lösung vornehmen konnte, sodass sich bei einiger Behendigkeit der Niederschlag mit Stromunterbrechung auswaschen liess. Derselbe besass zwar nicht immer die hochrothe Farbe des aus salpetersaurer Lösung erhaltenen, sondern erschien häufig etwas dunkler und matter, war aber im Uebrigen dicht und neigte nicht im Mindesten zum Abfallen, selbst wenn die Stromstärke 0.5 Amp., die Stromdichte also $D_{100} = 5.1$ Amp. betrug. Unter solchen Umständen konnte man auf das Platindrahtgewebe bis zum gleichen Gewichte desselben, also 13 g, an Kupfer in 16—18 Stunden niederschlagen, wobei die sonst leicht verbiegbare Elektrode starr und fest wurde. Ihre Maschen waren dann noch immer nicht geschlossen, wohl aber stark verengt. Bei kleineren Metallmengen erfolgte die Ausfällung noch schneller und,

so wie diejenige des Kupfers, liess auch die des Silbers, Nickels, Kobalts, Zinks, Antimons nichts zu wünschen übrig.

Erst später ist mir bekannt geworden, dass Heinrich Paweck¹⁾ sich bei der elektrolytischen Bestimmung des Zinks ebenfalls einer Elektrode aus Drahtgewebe bedient hat und zwar einer solchen aus Messingdrahtnetz, welche entweder unmittelbar verwendet oder nach Bedarf vorher amalgamirt wurde.

Freiberg, Sachsen, Chemisches Laboratorium der Königlichen Bergakademie, den 25. Juli 1899.

388. H. Klinger: Zur Geschichte der Thioacetaldehyde.

(Aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Königsberg.)

(KINGEGANGEN AM 14. AUGUST.)

Im Eingange einer Abhandlung über cyclische Disulfide und Disulfone, die vor Kurzem in diesen Berichten erschienen ist (S. 1375), bemerken Auteurieth und Wolff: Baumann mit seinen Schülern, besonders mit E. Fromm, haben gefunden, dass die aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff erhaltlichen Trithioaldehyde der aliphatischen und aromatischen Reihe cyclische Verbindungen darstellen, welche je drei Kohlenstoff- und drei Schwefel-Atome im Ringsystem enthalten. Dem gegenüber lege ich Werth darauf, hervorzuheben, dass nach Baumann selbst diese Körper »keine andere als die ihnen von Klinger zugeschriebene Constitution besitzen«²⁾. Wirklich neue Beweise für den chemischen Bau dieser Körper sind auch von Baumann und seinen Schülern meiner Ansicht nach nicht erbracht worden; denn wer etwa von dem Bau der Trisulfone auf den der Trithioaldehyde schliesst, bewegt sich im Zirkel.

Was die Erklärung der Isomeriefälle bei den Thioaldehyden angeht, so bevorzuge ich auch heute noch die von mir 1878 gegebene, die sie auf die Energieverhältnisse im Molekül zurückführt³⁾. Ich würde für diese Art von Isomerie, die bei gleichem Molekulargewicht und gleichem chemischen Bau durch verschiedenen Energieinhalt hervorgerufen wird, die Bezeichnung dynamische Isomerie vorschlagen, wenn diese Bezeichnung durch eine weniger passende Anwendung nicht schon verbraucht wäre⁴⁾. Ich schlage deshalb für diese Art

¹⁾ Heinrich Paweck, Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen 46, 570.

²⁾ Diese Berichte 24 (1891), 1424.

³⁾ Diese Berichte 11 (1878), 1027.

⁴⁾ Vergl. v. Richter-Anschütz, Organ. Chemie, 8. Aufl., I, 491.

von Isomerie den neuen Namen Alloergatie vor, von ergasia bezw. ergatia, Arbeit, Werk, That. Das klassische Beispiel für allergatische Isomerie ist die von Malein- und Fumar-Säure, worauf auch schon Tanatar, dem meine früheren Betrachtungen offenbar unbekannt geblieben sind, aufmerksam gemacht hat¹⁾. Hier treffen wir die drei Kennzeichen der Allergatie: gleiche Molekulargrösse, gleichen chemischen Bau, ungleichen Energieinhalt. Da wir über die räumliche Anordnung der Atome in diesen Molekülen Nichts mit Sicherheit, vielleicht sogar mit Sicherheit Nichts wissen, so dürfte es nicht ganz zu rechtfertigen sein, derartige Isomerien ausschliesslich mit »cis« und »trans« abzuthun, ohne die geringste Rücksicht auf die Energieverhältnisse zu nehmen.

Eine Beobachtung über das Verhalten des sogen. flüssigen Thiocetaldehyds beim Erhitzen möchte ich noch mittheilen, da sich auch aus ihr ergibt, wie richtig die Bemerkung Baumann's ist, dass die aus Aldehyden und Schwefelwasserstoff in neutralen Lösungen entstehenden Körper ungleich verwickelter zusammengesetzt sind, als die Trithioaldehyde. Der flüssige Thialdehyd, der sich beim andauernden Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige Aldehydlösungen abscheidet, ist nach seiner Zusammensetzung $8\text{CH}_3\cdot\text{CHS}\cdot\text{H}_2\text{S}$ und seinem Verhalten gegen Alkali eine merkaptanartige Verbindung. Durch concentrirte Schwefelsäure und andere Mittel wird er in α - oder β -Trithioaldehyd verwandelt. Während aber diese unzersetzt destillirbar sind, zersetzt sich der flüssige Sulfaldehyd bei der Destillation in tiefgehender Weise. Zuerst entwickelt sich Schwefelwasserstoff, ungefähr 5–8 pCt. vom Gewicht des Thialdehyds; mit ihm entweichen leichtflüchtige Sulfide und Sulfhydrate. Bei der Destillation geht ein Gewirr von Verbindungen über, das zwischen 50 und 170° siedet; der Rückstand besteht aus einer kohligen Masse. Beim Fractioniren finden neue Zersetzungen statt; schliesslich erhält man als Hauptbestandtheil das bei 150–152° siedende Aethyldisulfid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$.

Es wurde durch Dampfdichtebestimmungen (gef. 116, 118, 119; ber. für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ 122.12), durch Schwefelbestimmung (gef. 53.3; ber. 52.5) und durch Oxydation zu Aethylsulfosäure gekennzeichnet. Die Analyse des äthylsulfosauren Baryums ergab 65.4, 65.3, 65.4 pCt. SO_4Ba ; ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Ba}$: 65.43 pCt.

Die Bildung von Trithioaldehyd, die wohl zu erwarten gewesen wäre, habe ich nicht beobachten können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 278 (1893), 54.

²⁾ Diese Berichte 11 (1878), 1026; 24 (1891), 1463.

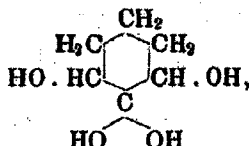
389. H. Killiani: Ueber Digitoxin und seine Spaltungsproducte.

(Mittheilung aus der medicin. Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.)

(Eingegangen am 31. Juli.)

I. Digitoxose.

In der letzten Abhandlung über obigen Gegenstand¹⁾ hatte ich, ebenso wie früher, die Vermuthung ausgesprochen, dass die Digitoxose, $C_6H_{12}O_4$, zu den cyclischen Verbindungen gehört. Dabei hatte ich bemerkt: »Freilich müsste man dann annehmen, dass dieser merkwürdige Zucker keine fertige Aldehyd- oder Keton-Gruppe, sondern nur eine latente enthält, d. h. dass sich zwei Hydroxyle am gleichen Kohlenstoffatom befinden«. Ich dachte damals an eine Formel wie z. B.



ohne zu beachten, dass das von mir selbst l. c. beigebrachte Thatsachenmaterial bereits den Gegenbeweis enthielt. Denn bei der Einwirkung von Hydroxylamin wie von Blausäure erweist sich die Gruppe $\text{C}=\text{O}$ als activ; dies könnte sie bei Annahme einer Formel obiger Art nur werden durch Abspaltung von Wasser, d. h. thatsächlich müsste $C_6H_{10}O_3$ in Reaction treten und das Oxim der Digitoxose müsste in Folge dessen $C_6H_{11}O_3N$, das Lacton ihrer Carbonsäure $C_7H_{10}O_4$ sein, während die Resultate der Analyse unzweideutig für $C_6H_{13}O_4N$ bezw. $C_7H_{12}O_5$ sprechen:

$C_6H_{11}O_3N$. Ber. C 49.66, H 7.59, N 9.66.

$C_6H_{13}O_4N$. Ber. » 44.17, » 7.97, » 8.59.

Gef. » 43.26, » 8.18, » 8.78.

$C_7H_{10}O_4$. Ber. C 53.16, H 6.93.

$C_7H_{12}O_5$. Ber. » 47.73, » 6.81.

Gef. » 47.48, » 7.32.

Die etwa noch mögliche Annahme, dass die beiden Producte wieder je ein Mol. Krystallwasser enthalten, dürfte kaum ernstlich in Betracht zu ziehen sein. Endlich erscheint auch die wasserstoffärmere Formel $C_6H_{10}O_4$ für die Digitoxose selbst ausgeschlossen:

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.31, H 6.85.

$C_6H_{12}O_4$. Ber. » 48.65, » 8.11.

Gef. » 48.71, » 8.23.

¹⁾ Diese Berichte 81, 2454.

Bei dieser Sachlage muss die Digitoxose doch unter die Zuckerarten mit offener Kette eingereicht werden.

Verhalten zu Brom: Versetzt man eine Lösung von 1 Theil des Zuckers in 5 Theilen Wasser mit 2 Theilen Brom, so ist bei fleissigem Umschwenken das flüssige Halogen innerhalb 1 Stunde verbraucht, die Reaction verläuft also scheinbar ebenso wie bei den Aldehyd-Zuckern. Nach Entfernung des gelösten Broms sowie der Bromwasserstoffsäure verbleibt eine schwach saure Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam (innerhalb mehrerer Tage) eine kleine Menge von Calciumcarbonat auflöst, dann aber auch nach starker Concentration mit absolutem Alkohol keinen Niederschlag giebt. Dieses Verhalten hatte mich früher¹⁾ zu der Annahme veranlasst, dass die Digitoxose mit Brom keine Säure liefere in dem Sinne, wie die Dextrose durch das Halogen in Gluconsäure übergeführt wird. Neuerdings habe ich gefunden, dass das gesuchte Calciumsalz durch viel Aceton aus der wässrig-alkoholischen Lösung gefällt werden kann. Dasselbe ist jedoch amorph und bei Anwendung von 1 g Zucker erhielt ich nur so wenig von dem Salze, dass eine genauere Untersuchung unmöglich war. Die Frage, ob ein Aldehyd- oder ein Keton-Zucker vorliegt, bleibt deshalb offen.

Verhalten zu Silberoxyd. 1g Zucker + 100g H₂O + 20g Ag₂O, 1 Stunde in kochendem Wasser erhitzt, lieferte nach glatter Entfernung des gelösten Silbers mittels Salzsäure eine stark saure Lösung, welche der Destillation unterworfen wurde. Aus dem Destillate wurden 0.6432 g schön krystallisirendes essigsaures Silber und hieraus 0.4122 g oder 64.09 pCt. Silber gewonnen. Die Digitoxose enthält also sicher eine CH₃-Gruppe gebunden an Kohlenstoff. — Die in der Retorte verbliebene Flüssigkeit, zum Syrup verdampft, erstarrte über Schwefelsäure alsbald zu einem Krystallbrei; die Gesammtmenge der so gewonnenen Krystalle dürfte aber kaum mehr, als 0.02—0.03 g betragen haben, sodass auf deren Untersuchung leider verzichtet werden musste.

Anwendung von weniger Silberoxyd steigert die Ausbeute an diesen Krystallen nicht; es bleibt dann lediglich ein entsprechender Antheil von Zucker unverändert.

II. Digitoxigenin.

Einwirkung von Natronlauge. Durch Behandlung einer alkoholischen Digitoxigenin-Lösung mit Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur hatte ich früher eine krystallinische Kaliumverbindung gewonnen²⁾, aber in äusserst schlechter Ausbeute. Aus verschiedenen Gründen erschien es mir von Wichtigkeit, für die Gewinnung solcher

¹⁾ Arch. Pharm. 284, 487.

²⁾ Arch. Pharm. 284, 484.

Metallverbindungen eine ausgiebigere Darstellungsmethode ausfindig zu machen, was auch gelungen ist:

1 Thl. Digitoxigenin + 10 Thl. 50-procentiger Alkohol + 1 Mol.-Gew. Natronlauge (wässrige Lösung; 1 ccm = 0.0265 g Natronlauge) wurden in einer Druckflasche 1 Stunde in kochendem Wasser erhitzt. Im Anfang ist öfter umzuschwenken, wodurch rasch eine völlig klare, aber gelb gefärbte Lösung erzielt wird; der Process ist jedoch, wie Controllversuche lehrten, erst nach 1-stündigem Erhitzen im gewünschten Sinne vollendet. Beim Erkalten erstarrt die ganze Mischung meist direct zu einem dicken Brei von blättrigen Krystallen, nöthigenfalls ist die gleiche Erscheinung durch schwaches Schütteln oder Reiben leicht einzuleiten. Die Krystalle werden durch Abnutzen und Auftröpfeln von Wasser sofort nahezu analyserein. Sie sind in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und hieraus umkrystallisirbar, oder man verfährt in der Weise, dass man das getrocknete Rohproduct in wenig kaltem Methylalkohol löst und dazu Aether giebt, bis gerade eine schwache bleibende Trübung entsteht (welche klebrig ist); fügt man hierauf noch einige ccm Wasser hinzu, so bildet sich in wenigen Minuten eine starke Krystallisation. Die reine Verbindung, dixgeninsaures Natrium, reagirt völlig neutral.

0.3904 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.0474 g CO₂, Na₂.

0.4975 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.0704 g ClNa.

0.1722 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.4028 g CO₂, 0.1446 g H₂O.

0.1988 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.4616 g CO₂, 0.1602 g H₂O.

C₂₂H₃₂O₅Na · H₂O. Ber. Na 5.51, C 63.10, H 8.44.

Gef. » 5.27, 5.57, » 63.79, 63.32, » 9.33, 8.95.

Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes in Methylalkohol mit der erforderlichen kleinen Menge von verdünnter Salzsäure und sättigt dann vorsichtig mit Wasser, so erhält man die zugehörige Dixgeninsäure in hübschen Nadelbüscheln, welche zwischen 220° und 230°, also ungefähr bei der gleichen Temperatur wie das Digitoxigenin, allmählich erweichen. Die neue Substanz reagirt nach dem Befeuchten mit wässrigem Alkohol stark sauer, löst sich aber nur langsam in ätzenden oder kohlensauen Alkalien, auch beim Erwärmen.

0.1144 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.293 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₂₂H₃₄O₅. Ber. C 69.78, H 9.08.

Gef. » 69.85, » 9.55.

Die Dixgeninsäure bildet sich aus dem Digitoxigenin offenbar nach der Gleichung:



höchst wahrscheinlich unter Aufspaltung eines Ringes, welcher aber kaum Lacton-Charakter besitzen dürfte, denn das bei der Darstellung

verwendete Natronhydrat kann, wie besondere Versuche zeigten, nicht durch Soda ersetzt werden, auch wenn man mit letzterer anhaltend zum Kochen erhitzt.

Durch Permanganat wird die Säure in alkalischer Lösung leicht oxydirt, und sie dürfte deshalb ein sehr günstiges Material für den Abbau des Digitoxigenins darbieten.

Toxigenon. Durch Oxydation von Anhydroidigitoxigenin mittels Chromsäure wurde früher das Toxigenon, $C_{19}H_{24}O_3$ oder $C_{20}H_{26}O_3$, erhalten. Digitaligenin, das Spaltungsproduct des Digitalins, liefert unter ähnlichen Bedingungen eine Substanz, deren Identität mit dem Toxigenon sofort vermuthet wurde¹⁾.

Hr. Prof. Groth hatte die Güte, beide Oxydationsproducte krystallographisch mit einander zu vergleichen, und theilte mir hierüber Folgendes mit:

»a) Toxigenon aus Digitoxigenin: Ausgesprochen hemimorphe Krystalle, sehr ähnlich jenen des Milchzuckers, mit stark gerundeten Flächen. Für das monokline System sprechen auch die optischen Eigenschaften: Die Axe der Hemimorphie ist erste Mittellinie der optischen Axen, welche einen sehr kleinen Winkel bilden und deren Ebene sehr schief zum herrschenden Pinakoid steht.«

»b) Substanz aus Digitaligenin: Zweierlei Formen beobachtet; 1. grössere keilförmige Krystalle, deren Identität mit a) nicht zweifelhaft erscheint; 2. kleine, flächenreichere Kryställchen mit scharfen, nicht gerundeten Kanten.«

»Krystallisationsversuche mittels Chloroform unter dem Mikroskope lieferten bei a) wie bei b) Rhomben von ausserordentlich charakteristischer Gestalt und Anordnung neben sehr kleinen Sphärolithen. a) und b) sind höchst wahrscheinlich identisch; der Krystallhabitus scheint nur mit den Krystallisationsbedingungen sehr stark zu variiren.«

Mit diesen Identitätsnachweisen dürfte jetzt wenigstens der genetische Zusammenhang zwischen Digitoxigenin und Digitaligenin experimentell festgelegt sein.

III. Digitoxin.

Einwirkung von Natronhydrat. Arnaud²⁾ hat aus »digitaline cristallisée« durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit Barytwasser im geschlossenen Rohre auf 180° eine krystallisirte Barymverbindung gewonnen, welche die Formel $(C_{31}H_{51}O_{11})_2Ba$ besitzen soll.

Ich habe nun gefunden, dass sich Metallderivate des Digitoxins sehr einfach und in guter Ausbeute in folgender Weise gewinnen lassen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2459, 2462.

²⁾ Compt. rend. 109, 701.

Ein Gemisch von 1 Thl. Glykosid, 10 Thln. 50-procentigem Alkohol und 1 Mol.-Gew. Natronlauge (wässrige Lösung; 1 cem = ca. 0.025 g Natronlauge) wird in einer Druckflasche 1 Stunde in kochendem Wasser erhitzt. Anfangs ist umzuschwenken; man erhält dann rasch eine klare, gelbe Lösung. Beim Erkalten entsteht ein dicker Brei von Würzchen (äusserst feine, dicht verfilzte Nadelchen), welche sich zur directen Trennung von der Mutterlauge schlecht eignen. Durch Zusatz des gleichen Volumens Wasser und Erwärmen erzeugt man eine klare Lösung; wird diese mit Chlorcalcium versetzt, so bildet sich ein starker, flockiger Niederschlag, welcher nach Zugabe von Alkohol durch abermaliges Erwärmen in Lösung gebracht werden kann und dann beim langsamen Erkalten in Form hübscher Krystallbüschel wieder ausfällt. Das so gewonnene digitoxinsäure Calcium löst sich in 95-procentigem Alkohol leichter, als in Wasser; eine heiss gesättigte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten seifenartig, liefert aber nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen heissen Wassers beim langsamen Erkalten eine schöne Krystallisation. Das lufttrockne Salz verlor im Vacuum 17.7 pCt. Wasser.

0.3795 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.0148 g CaO.

0.2138 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.4526 g CO₂, 0.1622 g H₂O.

0.1196 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.2536 g CO₂, 0.095 g H₂O.

(C₃₄H₅₅O₁₂)₂Ca . 3 H₂O. Ber. Ca 2.85, C 58.08, H 8.33.

Gef. » 2.69, » 57.73, 57.83, » 8.48, 8.82.

Durch weitere Untersuchung ist noch festzustellen, ob das Salz thatsächlich, wie hier angenommen wird, 3 Mol. Krystallwasser enthält. Erweist sich dies als richtig, so würde der Vorgang der Bildung der Säure genau jenem beim Digitoxigenin entsprechen:



Löst man das Calciumsalz in warmem Alkohol und säuert dann mit Essigsäure an, so bleibt die Mischung zuerst lange Zeit klar, dann erst erstarrt sie allmählich zu einer durchscheinenden Gallerte. Das Digitoxin ist demnach als solches aus der Metallverbindung nicht wieder zu gewinnen; die gleiche Beobachtung machte Arnaud bezüglich des französischen Digitalins an seinem Baryumsalze.

Schliesslich habe ich den kleinen Rest des digitaline crist. (Adrian), welchen ich noch besass, benutzt, um festzustellen, dass sich das französische Digitalin bei der Einwirkung von Natronhydrat unter den obigen Bedingungen qualitativ genau so verhält wie das Digitoxin; zur Ausführung von Analysen besass ich nicht genügend Material. Das aus dem französischen Digitalin gewonnene krystallisirte Natriumsalz fand Hr. Prof. Boehm völlig unwirksam. Gleiches wird wahrscheinlich für die Natriumverbindung aus Digitoxin gelten. Für die weitere chemische Untersuchung des Digitoxins und des

Digitoxigenins dürften jedoch die oben beschriebenen Natriumverbindungen noch von wesentlicher Bedeutung werden, denn sie sind 1. ohne Schwierigkeit in guter Ausbeute gewinnbar, 2. in Wasser relativ gut löslich und 3. offenbar ziemlich reaktionsfähig, insbesondere gegenüber Oxydationsmitteln.

340. H. Killani und A. Windaus: Ueber Digitogenin und seine Derivate.

[Mittheilung aus der medicin. Abtheilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Edinger hat vor Kurzem gezeigt¹⁾, dass dem Digitogenin und seinen Derivaten ungefähr ein doppelt so hohes Molekulargewicht zukommt, als früher angenommen wurde. Hierdurch ist das Studium der fraglichen Substanzen in eine ganz neue Richtung gelenkt worden.

Auf der einen Seite ergab sich zwar eine Vereinfachung der früheren Resultate, bei welchen ganz auffallend oft angenommen werden musste, dass 2 Moleküle der Digitogeninderivate selbst nach dem Trocknen bei 105° noch 1 Molekül Wasser enthielten; dies war z. B. der Fall bei

	frühere Formel	jetzige Formel
Oxydigitogensäure ²⁾ ,	(2C ₁₄ H ₂₀ O ₄ + H ₂ O)	C ₂₈ H ₄₂ O ₉
Desoxydigitogensäure ³⁾ ,	(2C ₁₄ H ₁₈ O ₃ + H ₂ O)	C ₂₈ H ₄₀ O ₇
Digitosäure ⁴⁾ ,	(2C ₁₃ H ₂₀ O ₃ + H ₂ O)	C ₂₆ H ₄₂ O ₇ .

Dieser Nothbehelf bei der früheren Formulierung musste offenbar überall da benutzt werden, wo die wirkliche Formel der Substanz eine ungerade Anzahl von Sauerstoffatomen enthält.

Andererseits aber erhoben sich durch die Vergrößerung des Molekulargewichts neue und zwar sehr erhebliche Schwierigkeiten. Denn je grösser das Molekulargewicht einer Substanz ist, desto vieldeutiger werden die Resultate der Analyse insbesondere in Bezug auf die Anzahl der C- und H-Atome, wie z. B. folgende Zusammenstellung erweist.

I. C ₂₈ H ₄₂ O ₇ .	Molekulargewicht 466.4.	Ber. 66.89 pCt. C,	9.09 pCt. H.
II. C ₂₇ H ₄₄ O ₇ .	» 480.4.	» 67.37 » »	9.25 » »
III. C ₂₆ H ₄₈ O ₈ .	» 536.5.	» 67.10 » »	9.04 » »

¹⁾ Diese Berichte 32, 339.

²⁾ Diese Berichte 24, 845.

³⁾ Arch. Pharm. 231, 456.

⁴⁾ ibid. 231, 459.

Betreffs dieser Formeln vermag die Elementaranalyse gar nichts zu entscheiden, und Molekulargewichtsbestimmungen nach physikalischen Methoden erweisen sich nach unseren vielfachen Erfahrungen bei so hochmolekularen und schwer löslichen Stoffen nur selten ausschlaggebend, wenn es sich lediglich um Differenzen handelt, wie sie zwischen Formel I und III vorliegen.

Die veränderte Sachlage wird vielleicht am besten charakterisirt durch die Benutzung einer allgemeinen Formel $C_x H_y O_z$. So lange die ursprüngliche Auffassung, dass n höchstens = 4 sei, als richtig gelten konnte, liess sich aus den Analysen für jede Substanz nur eine Formel ableiten; sobald aber n verdoppelt werden musste, können neben $C_{2x} H_{2y} O_{2z}$ mindestens ebensogut $C_{(2x \pm 1)} H_{(2y \pm 2)} O_{2z}$ in Frage kommen und oft ist der Spielraum ein noch viel weiter gehender. Diese Thatsache wird bei der Untersuchung hochmolekularer Substanzen bisher viel zu wenig beachtet. Für wie viele Glykoside sind nicht aus den Ergebnissen einiger weniger Elementaranalysen mit aller Bestimmtheit complicirte Formeln aufgestellt worden ohne Kenntniss der Spaltungsproducte und namentlich ohne sorgfältige Identificirung der Zuckerarten! Welcher Zwerg ist aber das Digitogenin-Molekül gegenüber einem Eiweiss-Molekül, und doch glaubt man auch bei letzterem schon zur Aufstellung von Formeln schreiten zu dürfen! Voraussichtlich wird noch ein gutes Stück Arbeit zu leisten sein, bis auf solchen schwierigen Gebieten von wirklicher Sicherheit der Schlussfolgerungen betreffs der Formeln gesprochen werden kann, und höchst wahrscheinlich müssen nach dieser Richtung noch ganz neue Methoden gefunden werden, um das gewünschte Ziel zu erreichen.

Vorläufig haben wir versucht, die bekannten Methoden auf das Digitogenin und seine Derivate anzuwenden; der Erfolg ist aber z. Th. wenig befriedigend.

Digitogenin. Fünf gut übereinstimmende Elementaranalysen (3 von Kiliani¹⁾, 2 von Windaus) ergaben im Durchschnitt C 71.22 pCt., H 10.06 pCt., wonach im Zusammenhange mit dem von Edinger gefundenen Molekulargewicht 528 bzw. 503 möglich erscheinen die Formeln:

$C_{20} H_{48} O_6$	Mol.-Gew.	504.5	C	71.36	H	9.61,
oder $C_{20} H_{46} O_6$	"	506.5	"	71.08,	"	9.97,
oder $C_{21} H_{48} O_6$	"	520.5	"	71.47,	"	10.09.

Umfangreiche Berechnungen, deren Resultate in der Dissertation von A. Windaus niedergelegt sind, zeigten, dass eine sichere ana-

¹⁾ Diese Berichte 23, 1559.

lytische Entscheidung zwischen diesen 3 Formeln auch dann nicht möglich ist, wenn man

1. eine OH-Gruppe durch 1 Cl
2. zwei OH-Gruppen » 2 Cl
3. zwei H-Gruppen » 2 C₆H₅SO₂
4. eine O-Gruppe » NOH
5. zwei H-Gruppen » 2 C₂H₃O

ersetzen würde.

Hydroxylamin und Benzolsulfochlorid traten übrigens überhaupt nicht in Reaction mit Digitogenin.

Wir haben deshalb lediglich das Acetyldigitogenin¹⁾ neuerdings untersucht mit dem Resultat, dass die früheren Angaben richtig sind; nur ist jetzt (bei O₆) natürlich ein Diacetylderivat anzunehmen.

Unter diesen Verhältnissen muss die Frage nach der Formel des Digitogenins — allerdings innerhalb enger Grenzen — noch als eine offene betrachtet werden.

Digitogensäure.

a) Formel und Salze. Eine neue Analyse der vacuumtrocknen Säure ergab 66.07 C und 8.64 H in genauer Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Werthen und mit der Formel 2C₁₄H₂₂O₄ = C₂₈H₄₄O₈. Das Molekulargewicht müsste dann 508.4 sein, während Edinger 442, 488, 487 fand. Zur Controlle der angenommenen Formel wurden deshalb aus völlig reiner, vacuumtrockner Säure das Magnesium- und Cadmium-Salz nach den Angaben Kiliani's²⁾ dargestellt und in relativ grosser Menge zu Metallbestimmungen verwendet, um möglichst zuverlässige Resultate zu erhalten. Bei Ausführung der Bestimmungen wurde in folgender Weise verfahren: Das vacuumtrockne Salz wurde mit 6 Theilen 95-proc. Alkohol übergossen, dann wenig mehr, als die berechnete Menge Salzsäure (1:10) zugegeben, die Mischung erwärmt und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten fiel der grösste Theil der Digitogensäure krystallisirt aus, der Rest wurde durch Uebersättigen mit Wasser abgeschieden; nach kurzem Stehen konnte man filtriren und in der Lösung das Metall nach den für anorganische Salze üblichen Methoden bestimmen.

0.9843 g Magnesiumsalz: 0.1917 g Mg₂P₂O₇.

C₂₈H₄₄O₈Mg. Ber. Mg 4.59. Gef. Mg 4.26.

0.4943 g Cadmiumsalz: 0.1131 g CdS.

0.6538 g » 0.1470 g CdS.

0.1952 g » 0.3792 g CO₂, 0.1834 g H₂O.

0.1298 g » 0.2520 g CO₂, 0.0881 g H₂O.

C₂₈H₄₄O₈Cd. Ber. Cd 18.12, C 54.83, H 6.87.

C₂₈H₄₄O₈Cd + H₂O. Ber. Cd 17.61, C 52.79, H 6.98.

Gef. » 17.79, 17.48, » 52.98, 52.95, » 7.59, 7.54.

¹⁾ Diese Berichte 24, 341.

²⁾ Diese Berichte 24, 343.

Diese Zahlen sprechen also sehr zu Gunsten der Formel $C_{25}H_{40}O_7$ für die Digitogensäure; sie schliessen insbesondere die Formel $C_{25}H_{40}O_7$ aus, worüber Näheres in der Dissertation von Windaus zu finden ist. Die Molekulargewichtsbestimmungen Edinger's fielen nur deshalb zu niedrig aus, weil er Säure verwendete, die bei 100° getrocknet war; dass die Digitogensäure hierbei eine wesentliche Veränderung erleidet, wurde erst später erkannt (s. den folgenden Abschnitt).

Das Magnesiumsalz kann aus heisser alkoholischer Lösung in hübschen Krystallaggregaten gewonnen werden. Die Lösungen der Alkalisalze geben mit Kupferacetat einen starken, hellblauen Niederschlag. Schüttelt man hierauf die ganze Mischung mit Aether, so färbt sich dieser grünblau; das Kupfersalz der Digitogensäure scheint demnach in Aether löslich zu sein.

b) Veränderung beim Erhitzen. Edinger hatte schon beobachtet, dass die Digitogensäure beim Erhitzen auf $100-105^\circ$ fortwährend an Gewicht abnimmt unter Aenderung ihres Schmelzpunktes. Wir beobachteten das Gleiche.

1.57 g vacuumentrockne Säure, 10 Stunden bei 105° : Verlust 0.1254 g. 7.9 pCt.

0.427 g vacuumentrockne Säure, 8 Stunden bei 110° : Verlust 0.0371 g. 8.7 pCt.

Dabei war noch nicht Gewichtskonstanz erreicht, und die Säure war z. Th. unter Gelbfärbung gesintert bzw. geschmolzen, während bei raschem Erhitzen der Substanz in der Capillare der Schmelzpunkt zu 155° gefunden wird.

Zur Aufklärung des geschilderten Verhaltens wurden nun 3 g Digitogensäure in eine grössere Zahl von Reagensröhrchen vertheilt und diese kurze Zeit auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze im Minimum von warmem 60-proc. Alkohol gelöst, und aus dieser Lösung liessen sich eine Reihe von Krystallfractionen gewinnen; nur die letzten Reste der Mutterlaugen lieferten amorphe, klebrige Massen. Nach sorgfältiger Reinigung aller krystallisirbaren Antheile stellte sich heraus, dass dieselben im Wesentlichen nur zwei, unter sich verschiedene Producte enthalten.

Von diesen erwies sich eines als identisch mit der Digitosäure, welche Kiliani früher durch Kochen der Digitogensäure mit verdünnter Kalilauge erhalten hatte¹⁾, das zweite aber entpuppte sich als eine metamere Modification der Digitogensäure (β -Digitogensäure).

Die Digitosäure wurde identificirt durch Schmp. 210° , Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und Untersuchung des nach Kiliani's Vorschrift bereiteten Magnesiumsalzes.

¹⁾ Arch. Pharm. 231, 458.

Die reine β -Digitogensäure schmilzt bei 105° , ist leicht in starkem, schwerer in 50-proc. Alkohol löslich, wird aber auch von heissem Wasser merklich aufgenommen. Bei langsamer Ausscheidung aus 50-proc. Alkohol bildet sie grosse, derbe Prismen. Insbesondere hierdurch, sowie durch den Schmelzpunkt unterscheidet sie sich wesentlich von der Digitogensäure, wogegen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die gleichen Resultate wie bei der Muttersubstanz lieferten.

0.5195 g vacuumtrockne Substanz in 11.98 g Alkohol. Siedepunkterhöhung 0.1° .

0.1996 g vacuumtrockne Sbst.: 0.4884 g CO_2 , 0.1664 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_8$. Mol.-Gew. 508.4. Ber. C 66.05, H 8.74.

Gef. " 499. Gef. " 66.05, " 9.26.

Die neue Verbindung ist ebenso wie die Digitogensäure zweibasisch:

0.4857 g Substanz verbrauchten 26.5 cem einer Lauge, welche in 100 cem 0.2863 g NaOH enthielt; ber. für 2 Mol. NaOH: 26.7 cem Lauge.

Die β -Säure liefert ferner unter den gleichen Bedingungen wie die Digitogensäure ein krystallisiertes Magnesiumsalz, ein Oxim und anscheinend auch Oxydigitogensäure.

Bezüglich der Digitogensäure sei noch erwähnt, dass derselben statt der früher angenommenen Formel $(2 \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}) = \text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_7$, nach neueren Beobachtungen vielleicht auch die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_7$ zukommen kann; doch ist eine bestimmte Entscheidung zur Zeit noch nicht möglich.

Oxydigitogensäure, nach Kiliani¹⁾ $(2 \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O})$, muss jetzt in erster Linie als $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_8$ aufgefasst werden. Aus einer Metallbestimmung in dem Magnesiumsalz war früher geschlossen worden, dass die Säure mit C_{14} einbasisch ist; die Verbindung mit C_{28} müsste demnach zweibasisch sein. Die Resultate der neuerdings durchgeführten Titrationsen, von welchen hier nur 2 angeführt werden sollen, charakterisiren jedoch die Säure als eine dreibasische.

Vacuumtrockne Substanz	Verbraucht cem Lauge 100 cem = 0.2863 g Na OH	Berechnet für 3 Na OH
0.5994	44.6	48.1
0.3852	32.6	30.9

Diese Arbeit wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte 24, 345.

341. S. Minovici: Ueber eine Condensation der Cyanhydrine des Benz- und Anis-Aldehyds.

[Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Bucarester Universität.]
(Eingegangen am 5. August.)

Anlässlich eines Versuches, ob es wohl möglichst sei, eine Condensation von Cyanhydrinen aromatischer Aldehyde mit Phenolen in ätherischer Lösung durch Sättigung derselben mit Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur zu erzielen, kam ich zu folgendem Ergebnis:

Mit Hydrochinon und dem Cyanhydrin des Benzaldehyds (beide in molekularen Mengen) erhält man einen sehr schönen, goldglänzenden, chlorfreien, krystallinischen Körper. Den gleichen Körper gewinnt man, wenn man Hydrochinon durch Brenzcatechin ersetzt — eine Thatsache — die beweist, dass die Phenole an der Reaction nicht betheiligt sind; dies wurde ferner durch den Nachweis bestätigt, dass der gleiche Körper unter den angegebenen Bedingungen auch bei ausschliesslicher Anwendung der Cyanhydrine entsteht.

Bei Gegenwart von Resorcin jedoch liess sich derselbe Körper nicht erhalten; es bildet sich eine rothe, harzige Masse, leicht löslich in Alkohol und Wasser, aus der durch Extraction mit Benzol geringe Mengen eines in kleinen, dünnen Blättchen krystallisirenden weissen Körpers vom Schmp. 130° erhältlich sind, dessen Eigenschaften dem von C. Beyer¹⁾ und Zinin²⁾ erzielten Mandelsäureamid entsprechen; denn dieser weisse Körper hinterlässt, mit Salzsäure von 1.15 spec. Gewicht digerirt und auf dem Wasserbade eingedampft, einen Rückstand, der, wenn man ihn mit Aether extrahirt und vom Chlorammonium abfiltrirt, nach Verdampfung des Aethers die bei 118° schmelzenden Krystalle der Mandelsäure liefert.



Diese Thatsachen bestätigen von Neuem, dass das von Tiemann³⁾ durch Digestion von Cyanhydrin mit starker Salzsäure gewonnene Mandelsäureamid vom Schmp. 190° nur als das Product einer Polymerisation betrachtet werden kann.

Condensation von Benzaldehyd-Cyanhydrin.

Zur Herstellung des oben bezeichneten Körpers, der durch Condensation des Benzaldehyd-Cyanhydrins erhalten wurde, habe ich folgendes Verfahren angewendet: 20 g Cyanhydrin, gelöst in 100 ccm absolutem Aether, werden zwei Stunden lang mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und während dieser Zeit in einem Gefäss mit Wasser

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 81, 895.

²⁾ Z. f. Chem. 1868, 711.

³⁾ Diese Berichte 14, 1967.

auf gewöhnlicher Temperatur gehalten. Gegen Schluss der Operation wird die Flüssigkeit bräunlich und scheidet einen öligen Krystallbrei ab, welcher nach 24-stündigem Stehen erstarrt ist und den Wänden des Gefäßes anklebt. Nach wiederholtem Ausfällen mit Aether beträgt die Masse nahezu 4 g. Sie wird in wenig heissem Alkohol gelöst, in Wasser gegossen und scheidet sich dann beim Umschütteln als flockige, ziegelrothe Masse wieder ab, welche durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in kleinen, goldglänzenden Krystallen erhalten wird.

Aus der wässrigen Mutterlauge erhält man durch langsamen Zusatz einer schwachen Ammoniaklösung und starkes Schütteln einen weiteren Niederschlag von gelblicher Farbe, als schwammige Masse, die aber bald erstarrt. Die Ausbeute an krystallisirtem Körper betrug durchschnittlich 3 g. Der Körper ist in 50 Theilen Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Wasser und beinahe unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 200—203°. Er hat weder den Charakter einer Base, noch den einer Säure und zeigt sich in verschiedener Hinsicht äusserst beständig. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit wasserhaltigem Alkohol auf eine Temperatur von 180—200° verändert er sich nicht. Das gleiche negative Ergebnis erzielt man mit einer Lösung in gesättigtem alkoholischem Ammoniak. Mit concentrirter Salzsäure verbindet er sich zu einem gelblich krystallinischen Salze, welches durch Wasser oder Alkohol sofort dissociirt wird. Schmp. 220° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{13}N_3O$. Ber. C 77.41, H 4.83, N 11.29.
Gef. » 77.13, 77.86, » 5.84, 5.17, » 11.24.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass unser Körper durch eine Condensation zweier Moleküle Cyanhydrin, unter Austritt eines Moleküls Wasser, entstanden ist und möglicher Weise nachstehende Constitutionsformel besitzt, der zu Folge er Diphenyl-dicyanäthanol wäre:



Seine Eigenschaften entsprechen aber durchaus nicht dieser Formel.

Verschiedene Versuche, diesen Körper mit Kalilauge oder in mit Salzsäuregas gesättigter Eisessiglösung in geschlossenem Rohr zu versetzen, waren ergebnislos und lieferten ihn unverändert zurück; mit Schwefelsäure und Wasser [7 : 3] erhitzt, zersetzt er sich, und beim Verdünnen des Reactionproductes mit Wasser und Abstumpfen der Säure durch Ammoniak scheidet sich ein amorphes Pulver von starkem Pyridingeruch ab.

In Alkohol suspendirt und mit Chlor behandelt, löst er sich allmählich auf. Beim Verdünnen mit Wasser fällt nichts aus. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdampfen einen Rückstand von

Chlorammonium mit wenigen öligen Tropfen, deren Geruch und Eigenschaften dem Aethylbenzoat entsprechen.

Aus unserem Körper konnten wir noch zwei Derivate erhalten: eine Brom- und eine Nitro-Verbindung. Zur Darstellung der ersten werden 2 g Substanz in 50 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit soviel Brom versetzt, als noch gelöst wird; beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich dann eine gelbe Masse ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Krystalle haben die Form von kleinen, weissen Federn; Schmp. 200°. Die Ausbeute ist quantitativ.

$C_{16}H_{11}BrON_2$. Ber. Br 23.24, N 8.56.

Gef. » 23.45, » 8.68.

Die Nitroverbindung gewinnt man durch Lösen des Körpers in rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das Product ist in Alkohol sehr schwer löslich und beinahe unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; Aussehen amorph. Schmp. 232°.

$C_{16}H_{11}O_3N_2$. Ber. N 14.33. Gef. N 14.19.

Condensation des Aniscyanhydrins.

Bei der Condensation des Aniscyanhydrins ist der Vorgang ein anderer, wie sich aus der Thatsache ergibt, dass das Condensationsproduct aus zwei Molekülen Cyanhydrin nur ein Stickstoffatom enthält. Der Analyse zu Folge ist seine Zusammensetzung $C_{17}H_{15}O_3N$. Es kommt ihm daher vielleicht die Constitution eines Nitrils zu:



Bei der Bereitung des Aniscyanhydrins bediente ich mich derselben Methode, die ich früher bereits bei anderen Arbeiten angewandt habe. Der Aldehyd wurde mit Kaliumcyanid ($1\frac{1}{2}$ Moleküle) in Berührung gebracht, und dieses Gemisch mit der nöthigen Menge rauchender Salzsäure behandelt. Dann wurde die ganze Masse mit absolutem Aether extrahirt, und diese Lösung in ein Gefäss mit kaltem Wasser gebracht und mit Salzsäuregas gesättigt. Gegen Schluss wird die Lösung braunroth und scheidet ein ebenfalls dunkles Oel ab, das nach 24-stündigem Stehen erstarrt und eine grosse Menge Krystalle liefert. Die mit Aether gewaschene und getrocknete Masse wird mit kaltem Wasser ausgeknetet, wobei sie eine braungelbe Farbe annimmt, dann abgesogen, getrocknet und aus absolutem Alkohol oder besser einem Gemisch von Alkohol und Wasser (3:1) umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in grossen, glänzenden, weissen Blättchen. Die Ausbeute betrug $\frac{1}{3}$ des verwendeten Materials. Schmp. 145°.

$C_{17}H_{15}O_3N$. Ber. C 72.59, H 5.33, N 4.98.

Gef. » 72.71, » 5.67, » 5.21.

Dieser Körper ist in heissem Aether leicht löslich, sehr leicht in Chloroform und schwer in Benzol. Im geschlossenen Rohr mit

einem Gemisch von Wasser und Alkohol auf 180—200° erhitzt, bleibt er unverändert.

Ein Bromderivat erhielt ich durch Auflösen von 2 g des Körpers in Eisessig und Zufügen von Brom, bis kein weiterer Niederschlag mehr erfolgte, wozu 1 g Brom nöthig ist.

Der Niederschlag ist dunkelroth, löst sich recht schwer in heissem Eisessig und krystallisirt daraus wieder in kleinen, rothen Nadeln vom Schmp. 155° unter Zersetzung.

Das Bromderivat ist ziemlich unbeständig; es zersetzt sich langsam an der Luft, schneller, wenn es mit Wasser oder Alkohol in Berührung kommt. Dabei entsteht ein anderer bromhaltiger Körper, welcher aus Aether oder Alkohol in langen, zarten und rein weissen Nadeln krystallisirt. Schmp. 115°. Derselbe Körper bildet sich auch bei langsamer Verdunstung der Eisessiglösung, aus welcher das erst beschriebene Bromderivat erhalten wurde.

$C_{17}H_{14}BrO_2N$. Ber. C 56.66, H 3.88, Br 22.22, N 3.88.

Gef. » 56.89, » 4.21, » 22.32, » 3.97.

Ein Nitroderivat des ursprünglichen Körpers erhielt ich mit rauchender Salpetersäure. Die Reaction ist eine heftige, wird aber durch Abkühlung gemildert. Beim Eingiessen in Wasser fällt der Körper aus und krystallisirt aus Eisessig in kleinen Warzen. Er ist unlöslich in allen anderen Lösungsmitteln. Schmp. 200°.

$C_{17}H_{13}O_7N_3$. Ber. N 11.28. Gef. N 11.48.

Wir bemerken noch zum Schluss, dass diese Condensationen in der beschriebenen Art nur unter den angegebenen Temperaturbedingungen vor sich gehen.

342. Franz Huth: Ueber $\alpha\alpha\alpha'$ -Tetramethyldipyridyl und die zugehörige Tetracarbonsäure.

[Mittheilung aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. August.)

Im Jahrgang 31, S. 2280, habe ich bereits über den oben genannten Gegenstand einige Mittheilungen gemacht, welche ich heute vervollständigen will. Bei der Condensation des $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins durch Natrium in Einschmelzröhren war mir stets der erhebliche Druck aufgefallen, unter dem sich die Röhren öffneten; es wurde als Ursache Wasserstoffbildung bei der Reaction angenommen, doch schien ein directer Nachweis dafür erforderlich, weil die Natriumconden-

sationen von Pyridin und Picolin ohne Wasserstoffentwicklung vor sich gehen. Es wurden daher die aus den Einschmelzröhren beim Öffnen entweichenden Gase aufgefangen und analysirt, wobei sich herausstellte, dass sie ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff, in dem ersterer prävalirte, darstellten. Kohlendioxyd, Sauerstoff, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren nicht vorhanden.

Das Tetramethyldipyridyl, $C_{14}H_{16}N_2$, sein Pikrat und die Doppelsalze seines Chlorhydrates mit den Chloriden von Gold, Platin und Quecksilber wurden bereits beschrieben (l. c.).

Fügt man zur heissen, wässrigen Lösung der Base Silbernitratlösung hinzu, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich bei 250° schwärzt, aber bei 280° noch nicht geschmolzen ist.

0.1639 g Sbst.: 0.0606 g AgCl.

0.1836 g Sbst.: 12.5 ccm N (20° , 722 mm).

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 28.27, N 10.9.

Gef. » 28.96, » 10.44.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$, bildet aus Alkohol kleine, weisse Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen.

0.0908 g Sbst.: 0.2241 g CO_2 , 0.0584 g H_2O .

0.1056 g Sbst.: 0.066 g AgCl.

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Ber. C 67.74, H 6.85, Cl 14.67.

Gef. » 67.81, » 7.14, » 15.15.

Das Bromhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HBr$, krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, derben Krystallen, die bis 260° nicht schmelzen.

0.3760 g Sbst.: 0.2488 g AgBr.

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HBr$. Ber. Br 27.11. Gef. Br 27.81.

Das Jodhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HI$, wird aus der absolut alkoholischen Lösung durch trocknen Aether als krystallinischer Niederschlag gefällt, der bei 270° gebräunt, aber nicht geschmolzen ist.

0.1852 g Sbst.: 0.1272 g AgJ.

0.1141 g Sbst.: 8 ccm N (24° , 766 mm).

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HI$. Ber. J 87.01, N 8.12.

Gef. » 36.96, » 7.92.

Das salpetersaure Salz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, scheidet sich aus kochendem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in schönen, wasserhellen, kleinen Prismen ab, die, wasserhaltig, bei 145° schmelzen; das entwässerte Salz schmilzt nicht bis 280° .

0.2981 g Sbst.: 0.0277 g H_2O .

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 8.88. Gef. H_2O 9.29.

0.1348 g Sbst.: 18 ccm N (20° , 762 mm).

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot HNO_3$. Ber. N 15.16. Gef. N 15.81.

Das schwefelsaure Salz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2H_2SO_4$, erhält man durch Versetzen der wässrigen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen zur Trockne und Aufnehmen mit kochendem Alkohol; es krystallisiert beim Erkalten des Sulfats in dicken Krystallen, die bei 265° unter Bräunung schmelzen.

0.1649 g Sbst.: 0.251 g CO_2 , 0.0779 g H_2O .

0.1245 g Sbst.: 0.1408 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2H_2SO_4$. Ber. C 41.17, H 4.90, H_2SO_4 48.08.

Gef. » 41.51, » 5.24, » 47.62.

Die $\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$ -Dipyridyltetracarbonsäure, welche durch Oxydation des Dipyridyle mit Permanganat entsteht, und ihr Abbau zum γ -Dipyridyl wurden schon früher (l. c.) beschrieben. Nachzutragen ist, dass die Säure in salpetersäurehaltigem Wasser in der Hitze löslich ist und beim Erkalten in kleinen, weissen Nadeln auskrystallisiert. Es wurden folgende Salze durch Fällung des krystallisirenden Ammoniumsalzes der Säure mit Metallsalzen erhalten:

Das Baryumsalz, $C_{14}H_4O_8N_2Ba_2$, als unlöslicher Niederschlag.

0.111 g Sbst.: 0.1109 g CO_2 , 0.0081 g H_2O .

$C_{14}H_4O_8N_2Ba_2$. Ber. C 27.90, H 0.66.

Gef. » 27.22, » 0.81.

Das Calciumsalz, $C_{14}H_4O_8N_2Ca_2$, ist ein unlöslicher krystallinischer Niederschlag.

0.0578 g Sbst.: 0.087 g CO_2 , 0.0069 g H_2O .

$C_{14}H_4O_8N_2Ca_2$. Ber. C 41.17, H 0.97.

Gef. » 40.87, » 1.34.

Das Kupfersalz, $C_{14}H_4O_8N_2Cu_2$, ist ein grüner, amorpher Niederschlag.

0.0614 g Sbst.: 0.0167 g CuO .

$C_{14}H_4O_8N_2Cu_2$. Ber. Cu 27.75. Gef. Cu 27.19.

Breslau, im Juli 1899.

343. E. Fromm und M. Bloch: Umwandlung von Dithiocarbaminsäureestern $B.NH.CO.SR'$ in Ester der Imidodithiokohlensäure $B.N:C(SR')_2$.

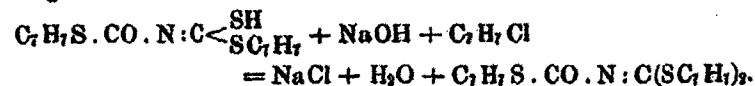
[Mith. aus der medic. Abth. des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i/B.]

(Kingegangen am 8. August.)

Phenylimidokohlensäureester, $C_6H_5.N:C(OC_2H_5)_2$, sind von A. Hantzsch und Ludwig Mai¹⁾ aus Isocyanphenylchlorid und Natriumphenolat dargestellt worden. $C_6H_5.N:CCl_2 + 2NaOC_2H_5 = 2NaCl + C_6H_5.N:C(OC_2H_5)_2$.

Dieselben Forscher haben versucht, zu Estern der Phenylimidokohlensäure zu kommen, indem sie vom Phenylurethan ausgingen. Wenn die Natriumverbindung des Phenylurethans der tautomeren Formel $C_6H_5.N:C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ C_2H_5 \\ \diagdown \\ ONa \end{smallmatrix}$ entspräche, so müsste sie bei der Umsetzung mit Jodmethyl den Phenylimidokohlensäuremethyläthylester, $C_6H_5.N:C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ C_2H_5 \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$, liefern. In der That entspricht aber das Phenylurethannatrium der Formel $C_6H_5.N(Na).COOC_2H_5$, denn Hantzsch und Mai erhielten bei der Methylierung dieser Natriumverbindung Phenylmethylurethan, $C_6H_5.N(CH_3).COOC_2H_5$.

Nach den eben angeführten Versuchen reagiert also das Phenylurethan, das die Gruppe $.NH.COOR$ enthält, stets in seiner normalen und nie in einer tautomeren Form. Auch Substanzen, welche die Gruppe $.NH.CO.SR$ enthalten, scheinen sich ähnlich zu verhalten, da es bisher auf keine Weise gelungen ist, den Imidodicarbonylsäuredithiobenzylester, $C_7H_7S.CO.NH.CO.SC_7H_7$, durch Einwirkung von Halogenalkyl und Natronlauge weiter zu alkyliren²⁾. Wird indeessen in der fraglichen Gruppe auch das letzte Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, sodass der Rest $.NH.CO.SR$ entsteht, so resultieren Verbindungen, welche im Gegensatz zu denen der ersten beiden Reihen leicht in eine tautomere Form übergehen und in dieser reagiren. Dies geht bisher aus dem Verhalten des Imidodicarbonylsäuretrithiodibenzylesters, $C_7H_7S.CO.NH.CO.SC_7H_7$, von Fromm und Junius³⁾ hervor, welcher nach den Beobachtungen von Fromm²⁾ mit Benzylchlorid und Natronlauge sehr leicht nach der folgenden Gleichung reagiert:



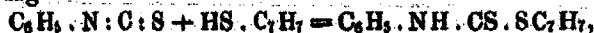
¹⁾ Diese Berichte 28, 977.

²⁾ Fromm, diese Berichte 28, II, 1936.

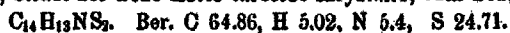
³⁾ Diese Berichte 28, I, 1105.

Das Trithiobenzylderivat, welches bei dieser Reaction entsteht, ist als ψ -Imidodicarbonsäuretrithiotribenzylester bezeichnet worden, ist aber auch ohne Frage als ein Substitutionsproduct der Imidodithiokohlensäure, $\text{HN}:\text{C}(\text{SH})_2$, aufzufassen.

Um uns nun zu überzeugen, ob auch in anderen Fällen die Gruppe $\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}$ in einer tautomeren Form reagirt, haben wir versucht, diese Reaction auf eine andere Substanz, die diese Gruppierung enthält, zu übertragen. Solche Substanzen liegen in den geschwefelten Phenylurethanen vor, deren ersten Vertreter A. W. Hofmann¹⁾ durch Erhitzen von Aethylmerkaptan mit Phenylsenföl erhalten hat. Wir haben mit Hilfe der von A. W. Hofmann angegebenen Methode Phenylsenföl und Benzylmerkaptan 7 Stunden lang im Sandbade auf 140° erhitzt, und gleichfalls ein Dithiourethan gewonnen. Nach der Gleichung:



bildet sich unter den angegebenen Bedingungen der Phenylidithiocarbaminsäurebenzylester in Form eines dicken Oeles, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bildet der neue Ester farblose Krystalle, vom Schmp. $84-85^\circ$.



Gef. » 64.65, » 5.06, » 5.52, » 24.65.

Gef. » 64.6, » 5.4, » 5.28, » 24.57, 24.43.

Richtige, analytische Werthe bei dieser Substanz zu erhalten, gelingt erst nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum.

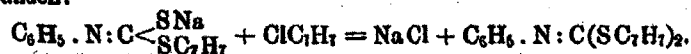
Versetzt man den Dithiocarbaminsäureester in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge und darauf mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid, so erhält man eine Lösung, die einige Secunden klar bleibt, um sich dann plötzlich und intensiv zu trüben. Neben Kochsalz scheidet sich jetzt ein Oel ab, welches nach längerem Stehen fest wird. Man filtrirt von der alkoholischen Lösung ab, wäscht den Filtrückstand mit wenig Alkohol, dann zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser und krystallisirt aus warmem Alkohol um. So erhält man farblose Krystalle vom Schmp. $64-65^\circ$, welche der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NS}_2$ entsprechen.



Gef. » 72.86, » 5.67, » 4.07, » 18.5.

Gef. » 72.02, » 5.8, » 4.04, » 18.08.

Diese neue Verbindung ist nach der folgenden Gleichung entstanden:



Demgemäß ist die neue Verbindung als Phenylimidodithiokohlensäuredibenzylester zu bezeichnen.

¹⁾ Diese Berichte 1, 116, 452.

Dass in der That eine Verbindung dieser Art, und nicht etwa ein Phenylbenzylthiourethan, $C_6H_5 \cdot N(C_7H_7) \cdot CS \cdot SC_7H_7$, vorliegt, lässt sich leicht durch eine Spaltung mit kochender, rauchender Salzsäure zeigen, bei welcher neben Benzylmercaptan, Kohlensäure und einem noch nicht näher untersuchten Product Anilin gebildet wird, das durch die Chlorkalkreaction und durch die Ueberführung in Benzanilid, Schmp. 160° , nachgewiesen werden kann. Ein Phenylbenzylthiourethan müsste bei dieser Reaction Benzylanilin abspalten, welches die Chlorkalkreaction nicht giebt.

Während es also bisher noch nicht gelungen ist, die Gruppe $NH \cdot COOR$ und $NH \cdot CO \cdot SR$ in tautomere Formen überzuführen, gelingt dies bei der Gruppe $\cdot NH \cdot CS \cdot SR$ durch Halogenalkyl und Natronlauge ganz leicht, und man wird ohne Zweifel von den Dithiocarbaminsäureestern durch Halogenalkyl und Natronlauge leicht zu zahlreichen Imidodithiokohlensäureestern gelangen können. Unter den letzteren werden diejenigen eine besondere Aufmerksamkeit verdienen, in welchen verschiedene Alkyle an die beiden Schwefelatome gekettet sind, weil in diesem Falle nach A. Hantzsch stereoisomere Formen erwartet werden sollten. Die Untersuchung wird in diesem Sinne fortgesetzt werden.

Freiburg i. Br., 1. August 1899.

344. E. A. Wülfing: Ueber Gesteinsanalyse.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die Feinkörnigkeit einiger Mergel des bunten Keupers von Schloss Roseck bei Tübingen erlaubte keine sichere Bestimmung der einzelnen Mineralien mittels des Mikroskopes. Es musste daher versucht werden, durch die alte, bereits von Gmelin benutzte Methode der Partialanalyse, also in der Hauptsache durch Trennung eines löslichen Theils von einem unlöslichen Theile, weiteren Aufschluss über die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine zu erhalten¹⁾. Da sich nun wie bei jeder Differenzbestimmung auch hier die Fehler addiren können, muss man auf die Ermittlung der analytischen Werthe ganz besondere Sorgfalt verwenden, damit die durch Rechnung gefundene Zusammensetzung der einzelnen Mineralien nicht gar zu weit von der Wirklichkeit abweicht. Zur Controlle meiner eigenen Bestimmungen bat ich Hrn. Privatdocenten Dr. Dittrich in Heidelberg,

¹⁾ Ausführliche Mittheilungen über diese Keuperstudien werden im 56. Jahrgang der Jahreshfte d. Ver. f. vaterl. Naturk. in Württemberg (1900) erscheinen.

der grosse Erfahrung auf dem Gebiet der Gesteinsanalyse besitzt, einige Analysen zu wiederholen. Er ist meinem Wunsche mit Bereitwilligkeit entgegengekommen, wodurch er mich zu aufrichtigem Danke verpflichtet hat. Seine Methoden weichen nicht unerheblich von den meinigen ab, und da hierdurch auch die Resultate etwas beeinflusst worden sind, so mögen die beiderseitigen Analysen mitgetheilt werden. Vielleicht giebt dies Veranlassung zu prüfen, welche von den angewandten Methoden den Vorzug verdient¹⁾.

Vier verschiedene Gesteinsproben waren von mir in fein gepulverter Form fertig zur Analyse hergerichtet und je zur Hälfte Hrn. Dr. Dittrich übergeben worden, sodass sich also seine und meine Analysen auf identisches Material beziehen. Als Ausgangsmaterial diente das lufttrockne und nicht etwa das bei 108° getrocknete Pulver, da letzteres sehr hygroskopisch ist, während ersteres nur eine geringe Veränderung im Feuchtigkeitsgehalt erfährt. Folgende Zahlen, welche sich auf den Gewichtsverlust bei Erhitzung auf 108° im Victor Meyer'schen Toluol-Thermostat beziehen, können als Beleg hierfür dienen. Unter Ia, IIa und IIIa sind frühere, unter Ib, IIb und IIIb drei Monate später erfolgte Bestimmungen des hygroskopischen Wassers angegeben. Die Pulver waren in Gläsern mit nicht genau hermetisch schliessenden Glasstöpseln aufbewahrt worden.

Ia	Ib	IIa	IIb	IIIa	IIIb
4.24 pCt.	4.82 pCt.	1.27 pCt.	1.18 pCt.	1.83 pCt.	1.84 pCt.

Ich möchte überhaupt den auch neuerdings wieder von Dittrich und Hillebrand gemachten Vorschlag²⁾ unterstützen, dass man bei allen einigermassen Feuchtigkeit enthaltenden Körpern das lufttrockne Pulver als Ausgangsmaterial verwendet und nicht, wie das früher wohl immer empfohlen wurde, den ganzen Vorrath des zur Analyse hergerichteten Materials bei etwa 108° trocknet und nun portionsweise der Analyse unterwirft.

Meine Analysen sind im Allgemeinen nach den Bunsen'schen Methoden ausgeführt worden, nur habe ich bei Bestimmung der Alkalien die Magnesia durch neutrales kohlen-saures Ammoniak ab-geschieden und mich von Neuem von der Vortrefflichkeit dieser Methode des Grafen Schaffgotsch überzeugen können. Hr. Dr. Dittrich arbeitete nach den Angaben, welche er in seinen Beiträgen zur Gesteinsanalyse, I. c. S. 77—106, und Jannasch in seinem Leit-

¹⁾ Hr. Dr. Dittrich ist, wie er mir kürzlich mittheilte, bereits mit derartigen Untersuchungen beschäftigt.

²⁾ Dittrich, Beiträge zur Gesteinsanalyse. Mitth. Grossh. Bad. Geolog. Landesanst. Bd. 3 (1894), S. 79. Clarke und Hillebrand, Analyses of Rocks. Bull. U. S. A. Geol. Surv. 148 (1897), S. 26—27.

fachen der Gewichtsanalyse (Leipzig 1897) auseinandergesetzt haben. Einzelheiten finden sich weiter unten. In der folgenden Tabelle sind die von mir erhaltenen Zahlen unter W, die von Dittrich unter D aufgeführt.

	Keuper I		Keuper IV		Keuper III		Keuper II	
	W	D	W	D	W	D	W	D
SiO ₂	47.98	47.59	46.72	46.67	48.46	49.48	19.87	19.35
Al ₂ O ₃	17.89	16.94	15.56	13.97	8.78	8.07	5.66	4.95
Fe ₂ O ₃	7.08	7.74	5.00	5.50	1.85	1.79	2.11	2.65
FeO	1.45	1.20	1.80	0.96	0.66	0.80	0.66	0.48
MnO	Spuren	—	—	—	0.06	—	0.06	—
CaO	2.05	2.06	4.82 ¹⁾	5.18	11.48	11.34	20.67	20.18
MgO	6.94	6.86	6.95	7.06	10.15	10.64	15.88	15.77
K ₂ O	4.58	4.19	4.49	4.52	1.37	2.75	1.27	1.26
Na ₂ O	0.68	1.40	0.58	0.92	0.62	1.01	0.40	0.84
H ₂ O über 108°	5.42	5.84	4.10	(4.22)	2.40	2.39	2.47	1.75
H ₂ O unter 108°	4.28	4.06	3.56	3.42	1.33	1.14	1.22	1.19
CO ₂	2.07	1.85	7.31	(7.48) ²⁾	17.21	17.37	30.55	31.00
P ₂ O ₅	0.18	0.08	(0.06) ³⁾	— ³⁾	0.09	0.06	0.07	0.10
Spec. Gewicht ³⁾	100.05	99.81	100.45	99.70	99.41	100.84	100.39	99.52
	2.556	—	—	—	2.686	—	2.758	—

Die Analysen zeigen in den Zahlen für SiO₂, FeO, CaO, MgO, K₂O, H₂O, CO₂ und P₂O₅ meistens genügende Uebereinstimmung; sind grössere Abweichungen vorhanden, so treten sie bald im einen, bald im andern Sinne auf. W findet z. B. für CaO in der einen Analyse mehr, in der anderen weniger als D. Solche Abweichungen kann man nicht auf Fehler zurückführen, welche in der Methode ihren Grund haben, sondern nur den Analytikern zur Last legen. Anders liegen die Verhältnisse, wenn der eine Analytiker von einer Substanz immer mehr, als der andere findet. Hier handelt es sich um methodische Fehler, die um so deutlicher hervortreten, je mehr Analysen ein und desselben Analytikers zu einem arithmetischen Mittelwerth vereinigt werden. Es mögen hier die vier Analysen von W und von D

¹⁾ Wurde nur an etwa 1 g Substanz bestimmt und ist daher wenig zuverlässig; zu meinen anderen Bestimmungen diente die vier- bis fünf-fache Menge.

²⁾ Phosphorsäure und Kohlensäure sind hier nicht bestimmt worden; letztere wurde aus dem Glühverlust und anlehnend an meine Bestimmungen erhalten.

³⁾ Dass pec. Gewicht wurde mittels Methylenjodid gefunden. Die Zahlen sind Mittelwerthe aus mehreren Bestimmungen, welche wegen der Ungleichförmigkeit des Gesteins bis zur Einheit der zweiten Decimale von einander abweichen.

zu je einer Durchschnittsanalyse zusammengefasst werden, wobei man folgende Zahlen erhält:

	W	D	W-D
SiO ₂	39.87	39.25	+ 0.12
Al ₂ O ₃	11.88	10.98	+ 0.85
Fe ₂ O ₃	3.88	4.42	- 0.54
FeO	1.02	0.86	+ 0.16
MnO	0.08	—	+ 0.08
CaO	9.75	9.68	+ 0.07
MgO	9.98	10.08	- 0.10
K ₂ O	3.05	3.18	- 0.13
Na ₂ O	0.57	1.04	- 0.47
H ₂ O über 108°	3.60	3.55	+ 0.05
H ₂ O unter 108°	2.60	2.45	+ 0.15
CO ₂	14.29	14.41	- 0.12
P ₂ O ₅	0.10	0.06	+ 0.04
	100.07	99.96	+ 0.11

In dieser Tabelle tritt die Uebereinstimmung in den Zahlen der oben bereits genannten Verbindungen noch deutlicher hervor, da die grösste Abweichung unter ihnen nur 0.16 pCt. beträgt ¹⁾.

Nur bei drei Verbindungen finden sich erheblich grössere Differenzen als 0.16 pCt., nämlich bei Al₂O₃, Fe₂O₃ und Na₂O und diese verlaufen, wenn man wieder die obigen acht Analysen zu Rathe zieht, durchaus in dem gleichen Sinne. W findet immer erheblich mehr Thonerde und erheblich weniger Eisenoxyd und Natron, als D; hier kann also von ungenauem Arbeiten in der gewöhnlichen Bedeutung nicht wohl die Rede sein, hier scheinen vielmehr Fehler sich geltend zu machen, welche möglicherweise durch die analytische Methode zu erklären sind. Bei Eisenoxyd und Thonerde treten die Abweichungen in umgekehrtem Sinne auf und können demnach in einer fehlerhaften Trennung dieser beiden Oxyde ihre Ursache haben. Nun wird man wohl eher zu viel Eisenoxyd und zu wenig Thonerde finden, als umgekehrt, sodass hiernach die Trennung von D nicht ganz so vollständig durchgeführt wurde, als

¹⁾ Die Eisenoxydulbestimmung wurde von D durch Aufschliessen mittels Flusssäure und Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre (nach Doelter) ausgeführt. W hat die Mitscherlich'sche Methode, Aufschliessung mittels Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohr, angewandt. Da die höheren Zahlen, als die wahrscheinlich richtigeren anzusehen sind, so hat sich auch hier wieder gezeigt, dass die Mitscherlich'sche Methode die bessere ist, wenn auch die Unterschiede kaum in's Gewicht fallen. W hat sich überdies durch blinde Versuche und durch Versuche mit Mohr'schem Salz, welches ebenso wie ein schwer aufschliessbares Mineral behandelt wurde, von der Genauigkeit der Mitscherlich'schen Methode überzeugt.

von W (die von beiden Analytikern schliesslich erhaltene Thonerde war farblos). Eine Compensation der Fehler tritt bei dieser Annahme allerdings nicht ein; immerhin reducirt sich die Abweichung bei Thonerde bis auf 0.3 pCt., was im Hinblick auf die schwierige Bestimmung als zulässig angesehen werden kann¹⁾. W hat die Trennung nach Bunsen's Vorschrift, aber nicht mittels Kali, sondern mittels Natron durchgeführt, weil jetzt das aus metallischem Natrium dargestellte Aetznatron ausserordentlich rein, vor allem vollständig thonerdefrei, zu beziehen ist. Diese Methode besteht bekanntlich darin, die kochend heisse Lösung der von überschüssiger Salzsäure möglichst befreiten Chloride in dünnem Strahl in die kochende Alkalilauge zu giessen und die Lösung noch kurze Zeit zu erhitzen. D hat die Methode von Jannasch benutzt (Leitfaden, S. 207), also die Trennung durch Schmelzen der Sesquioxyde mit reinem Aetznatron im Silbertiegel bewerkstelligt. Sollte nach der letzteren Methode eine vollständige Trennung nicht so leicht durchzuführen sein, als nach der von Bunsen, trotzdem bei dieser das Kali durch Natron ersetzt ist? Die obigen Zahlen scheinen darauf hinzuweisen. Um Missverständnissen vorzubeugen will ich noch bemerken, dass ich die Methode von Jannasch keineswegs von vornherein für fehlerhaft halte, bei richtiger Beobachtung aller Einzelheiten wird sie ohne Zweifel zu richtigen Resultaten führen; nur fragt es sich, ob diese Einzelheiten in den Manipulationen ebenso leicht eingehalten werden können, als dies bei der von mir angewandten Methode der Fall zu sein scheint²⁾.

Wenn die Abweichungen in den Zahlen für Eisenoxyd und Thonerde sich in der angegebenen Weise wenigstens grösstentheils erklären lassen, so ist eine auch nur ähnlich wahrscheinliche Deutung der Abweichungen in den Zahlen für Natron nicht so leicht zu finden. Ein Erklärungsversuch wird dadurch besonders erschwert, dass die grossen Abweichungen sich nur auf Natron und nicht auch auf Kali erstrecken; dass also nicht, etwa wie vielleicht bei den Sesquioxyden, ein methodischer Fehler bei der

¹⁾ Man bedenke nur, dass die Thonerde viermal gefällt wurde, bis sie zur Wägung gelangte. Die erste und zweite Fällung geschah zur möglichst vollständigen Trennung von Kalk und Magnesia. Die dritte erfolgte aus der Alkalialaminatlösung und die vierte behufs Reinigung von dem anhaftenden Alkali.

²⁾ Eine gütige Mittheilung des Hrn. Dr. Raschig in Ludwigshafen, wonach im Finkener'schen Laboratorium früher überhaupt kein Kali zu den Analysen verwandt worden sei und selbst die mit Kali etikettirten Standgefässe immer Natron enthalten lüthen, bestärkt mich in der Vermuthung, dass die Anwendbarkeit des Natrons weiter geht, als man dies vielfach anzunehmen geneigt ist.

Trennung der Alkalien sich eingeschlichen hat. Man könnte glauben dass D's Natron noch Magnesia enthalten habe, wie wohl immer eine kleine Menge Magnesia bei dem Natron verbleibt; aber einerseits ist auf diese Weise die GröÙe der Unterschiede nicht gut zu erklären, andererseits hat D Magnesia und Natron in der gleichen Portion, nämlich durch Trennung mit neutralem kohlensaurem Ammoniak bestimmt und für Magnesia fast die gleichen Zahlen wie W erhalten. Ausserdem sind noch von D die in dem zuletzt erhaltenen Na_2SO_4 vorhandenen kleinen Mengen Magnesia ermittelt und in Rechnung gesetzt worden. Möglicherweise kann hier meiner Arbeitsmethode ein Vorwurf gemacht werden. Bei der Alkalienbestimmung bin ich nämlich insofern von der Bunsen'schen Vorschrift etwas abgewichen, als ich nach Aufschluss durch Schwefelsäure und Flusssäure die Sesquioxyde und den grössten Theil des Kalks durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak gefällt und den Niederschlag, ohne vorher zur Trockne zu verdampfen, abfiltrirt habe. Aber selbst wenn der voluminöse Niederschlag eine besondere Anziehungskraft für Natron (nicht Kali) hätte, so bliebe es doch schwer verständlich, dass bei einem Gesamtgehalt der Lösung von nur 1 pCt. Natron etwa die Hälfte mitgerissen sein sollte.

Ohne weitere Analysen bin ich nicht in der Lage, die Abweichung in den Zahlen für Natron zu erklären, wie ich übrigens auch meine oben gegebene, auf die Sesquioxyde sich beziehende Erklärung nicht für stichhaltig ansehe, bevor nicht die Untersuchungen, mit denen Hr. Dr. Dittrich gegenwärtig beschäftigt ist, Klarheit in diese verwickelten Verhältnisse gebracht haben.

Im Folgenden finden sich die Belege zu den vorstehenden Analysen ausführlich verzeichnet. Am lehrreichsten sind vielleicht meine Zahlen, welche sich auf Keuper IV beziehen, da diese nach jahrelanger Pause meines analytischen Arbeitens zuerst erhalten wurden und demnach alle jene Fehler aufweisen, welche man theils aus Mangel an Uebung, theils aus anderen, gleich zu besprechenden Gründen (Reagentien betreffend) begeht. Ich habe geglaubt, alle diese Zahlen, auch diejenigen, welche ich für weniger richtig halte, hier mittheilen zu dürfen, damit man einmal einen ungefähren Anhaltspunkt für die Genauigkeit jener Analysen erhält, welche unter ähnlichen Verhältnissen gemacht werden. Die gegenwärtige Richtung in der Chemie zwingt den Mineralogen immer mehr, die Analysen selbst zu machen. Nun aber werden die Resultate des gelegentlich eine einzelne Analyse ausführenden Mineralogen nicht ebenso richtig ausfallen können, wie die eines Analytikers von Beruf. Die Analysen des Ersteren werden — gleiche Geschicklichkeit bei beiden Kategorien

von Arbeitern vorausgesetzt — etwas grössere Fehler aufweisen, über deren Grösse man aus meinen, an Analyse IV gewonnenen Zahlen vielleicht ein Urtheil gewinnen kann. Die grösste Fehlerquelle liegt bei sonst einigermaassen correctem Arbeiten in der Beschaffenheit der Reagentien, vor Allem in den Verunreinigungen des destillirten Wassers. Bei dem hiesigen, allerdings sehr kalkreichen Wasser war es schwierig, ein Destillat von nicht mehr, als 2 mg Glibrückstand im Liter zu erhalten. Da man aber zu einer etwas weniger einfachen Analyse wohl drei Liter Wasser oder mehr benöthigt, so können die durch ein nicht geprüftes Wasser verursachten Fehler recht erheblich werden. Bei grösseren analytischen Arbeiten pflegt man nicht zu versäumen, alle Reagentien zu prüfen; wer aber wird das destillirte Wasser immer eigens herstellen, wenn es sich um eine einzige Analyse handelt! In Zukunft wird man aber die analytische Sorgfalt, die man sonst wohl nur auf die Ermittlung der Formel eines Minerals verwandte, auch auf die Erforschung der Zusammensetzung der Eruptivgesteine ausdehnen und auch deren Bauschanalyse mit grosser Genauigkeit ausführen müssen, wenn man der Petrographie auf ihrem neuesten Gebiete, nämlich bei dem Ausbau der Rosenbusch'schen Kerntheorie¹⁾, wesentliche Dienste leisten will.

Analytische Belege.

I. Schieferiger Keupermergel, roth.

1.2630 g Sbst.²⁾, mit NaKCO_3 aufgeschlossen, gaben 0.6054 g SiO_2 , 0.2219 g Al_2O_3 (und P_2O_5), 0.1099 g Fe_2O_3 , 0.0259 g CaO , welches Spuren von Mangan enthält, 0.2434 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.0877 g MgO .

1.4606 g Sbst., mit Schwefelsäure nach Mitscherlich aufgeschlossen, verbrauchten 1.35 ccm Permanganatlösung, von welcher 1 ccm = 0.01134 g FeO (1.44 pCt. FeO).

1.9075 g Sbst. verbrauchten 2.45 ccm der gleichen Permanganatlösung (1.46 pCt. FeO).

1.5434 g Sbst. gaben nach der Bunsen'schen Methode im Geissler'schen Apparat einen Gewichtsverlust von 0.0293 g + 0.0018 g als Correctur für 1 L Luft³⁾ (2.01 pCt. CO_2).

¹⁾ Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, Stuttgart 1898, S. 180—189; Rosenbusch, Ueber die chemischen Beziehungen der Eruptivgesteine. Tschermak's Mineralog. und petrogr. Mittheilungen, Bd. 11 (1890), S. 144—178.

²⁾ Unter Sbst. ist im Folgenden immer lufttrockne Substanz gemeint, wenn nichts Anderes angegeben.

³⁾ Die im Geissler'schen Apparat durch Schwefelsäure streichende Luft wurde durch Schwefelsäure von der gleichen Concentration getrocknet. Bei zahlreichen blinden Versuchen zeigte der Geissler'sche Apparat immer eine Gewichtszunahme, welche für 1 L Luft etwa 0.0013 g betrug. Das Durchleiten von 1 L Luft dauerte $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden.

1.6683 g Sbst. gaben einen Gewichtsverlust von 0.0887 g + Correctur wie vorher (2.18 pCt. CO_2).

0.9918 g Sbst. gaben, mit Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, nach der Methode von Schaffgotsch 0.0682 g MgO (6.88 pCt., obige Bestimmung 6.94 pCt. wurde vorgezogen), 0.1030 g Na_2SO_4 und K_2SO_4 , 0.0822 g NaCl und KCl , 0.2274 g K_2PtCl_6 . Bei der Umwandlung der Sulfate in die Chloride ist ein kleiner Verlust entstanden, welcher auf beide Alkalien proportional ihren Mengen vertheilt wurde; man erhält dann aus dem Gewicht der Sulfate 4.78 pCt. K_2O , 0.70 pCt. Na_2O , aus dem Gewicht der Chloride 4.44 pCt. K_2O , 0.66 pCt. Na_2O .

4.3632 g Sbst. gaben, mit Salzsäure bis zur Trockne eingedampft, nach der Molybdänmethode (nachdem selbstverständlich die Salzsäure durch Salpetersäure verdrängt worden war) 0.0120 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ oder 0.0077 g P_2O_5 .

0.8259 g Sbst. verloren nach je 10 Minuten langem, heftigem Glühen in einem kleinen Platintiegel von 5 ccm Inhalt 0.0985 g, 0.0005 g, 0.0007 g, 0.0003 g, 0.0005 g. Nach der ersten Erhitzung war der Keuper zu einem grauen, kantandurchscheinenden Glase geschmolzen, die späteren Gewichtsverluste können daher nicht auf Wasser zurückgeführt werden, wie auch aus Folgendem zu ersehen ist. 0.9778 g Sbst. verloren nach je einstündigem, heftigem Glühen 0.1186 g, 0.0034 g, 0.0032 g, 0.0015 g, 0.0012 g, 0.0013 g. Sechsstündige Erhitzung verursacht einen um 1.4 pCt. höheren Glühverlust, als er nach kurzer Schmelzung erhalten wird. Die Bauschanalyse würde ein entsprechendes Plus geben, was im vorliegenden Fall nicht zulässig sein dürfte. Sollten bei höheren Temperaturen Alkalien verflüchtigt werden? Der kleine Eisenoxydulgehalt kann die aus dem Glühverlust ermittelte Zahl für Wasser höchstens um 0.16 pCt. zu klein gewinnen lassen. Ueber weitere Erhitzungsversuche, welche sich auf Keuper I, II und III beziehen, siehe nachfolgende Tabelle:

	I	II	III
Angewandte lufttrockne Substanz in Gramm.	1.2630	2.0657	1.5698
Gewichtsverlust bis 108°	0.0585	0.0262	0.0209
» von $108-250^\circ$	0.0076	0.0042	0.0041
» » $250-350^\circ$	0.0020	0.0014	0.0014
» » $350-500^\circ$ nach 3 Std. ¹⁾	0.0186	0.0068	0.0099
» » $350-500^\circ$ » weiteren 6 Std.	0.0051	0.0081	0.0013
» » $350-500^\circ$ » » 8 »	0.0011	0.0011	0.0009
» » $350-500^\circ$ » » 3 »	0.0011	0.0006	0.0005
» nach 20 Min. Glühen auf Gebläse	0.0640	0.6558	0.2897
» » weiteren 20 Min. Glühen ²⁾	0.0006	0.0001	0.0000

¹⁾ Bei den niederen Temperaturen erfolgte die Erhitzung bis zur Gewichtsconstanz, wozu zwei- bis vier-mal 2 Stunden erforderlich waren.

²⁾ Weitere Erhitzung ergab Gewichtsconstanz oder auch wohl kleine Abnahmen.

II. Harter Keupermergel, roth.

2.0657 g Sbst., mit NaKCO_3 aufgeschlossen, gaben 0.4004 g SiO_2 , 0.1183 g Al_2O_3 (und P_2O_5), 0.0586 g Fe_2O_3 , 0.4269 g CaO (die erste Fällung ergab 0.4408 g), 0.0013 g Mn_2O_3 , entsprechend 0.0012 g MnO , 0.9106 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.3281 g MgO .

2.2074 g Sbst., mit Schwefelsäure nach Mitscherlich aufgeschlossen, verbrauchten 1.30 cem Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I (0.66 pCt. FeO).

1.4480 g Sbst. verbrauchten 0.85 cem Permanganatlösung (0.66 pCt. FeO).

1.2617 g Sbst. gaben nach der Bunsen'schen Methode im Geissler'schen Apparat einen Gewichtsverlust von 0.3839 g + 0.0020 g als Correctur für 1.5 L Luft (30.59 pCt. CO_2).

1.3535 g Sbst. gaben einen Gewichtsverlust von 0.4110 g + Correctur wie vorher (30.51 pCt. CO_2).

1.7008 g Sbst. gaben 0.0473 g Chloralkalien und 0.1120 g K_2PtCl_6 .

5.3385 g Sbst. gaben 0.0063 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.0040 g P_2O_5 .

1.0024 g Sbst. gaben einen Glühverlust von 0.3432 g, der in ähnlich umständlicher Weise wie bei Keuper I, als nur aus Wasser und Kohlensäure sich zusammensetzend, bestimmt wurde. Diese Zahl, welche 34.24 pCt. giebt, halte ich für richtiger, als die aus den Zahlen der obigen Tabelle folgende von 33.85 pCt. Der Keuper war nicht geschmolzen, aber stark zusammengeintert.

III. Harter Keupermergel, grün.

1.5698 g Sbst., mit NaKCO_3 aufgeschlossen, gaben 0.6822 g SiO_2 , 0.1385 g Al_2O_3 (u. P_2O_5), 0.0327 g Fe_2O_3 , 0.1802 g CaO (die erste Fällung ergab 0.1866 g CaO), 0.0010 g Mn_2O_3 , entsprechend 0.0009 g MnO , 0.4420 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.1593 g MgO .

1.7512 g Sbst., mit Schwefelsäure nach Mitscherlich aufgeschlossen, verbrauchten 0.95 cem Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I und II (0.60 pCt. FeO). 1.6412 g Sbst. verbrauchten 1.05 cem Permanganatlösung (0.72 pCt.).

1.5520 g Sbst. gaben nach der Bunsen'schen Methode im Geissler'schen Apparat einen Gewichtsverlust von 0.2648 g + 0.0023 g als Correctur für $1\frac{3}{4}$ L Luft (17.21 pCt. CO_2).

0.9897 g Sbst. gaben 0.0403 g Chloralkalien, 0.0957 g K_2PtCl_6 .

5.2100 g Sbst. gaben 0.0079 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.0050 g P_2O_5 .

1.0879 g Sbst. gaben einen Glühverlust von 0.2278 g. Der Keuper war geschmolzen, daher wohl auch die genaue Uebereinstimmung mit den Angaben der obigen Tabelle (20.94 pCt. und 20.94 pCt.).

IV. Keupermergel zum grösseren Theil aus rothem, zum kleineren Theil aus grünem Mergel bestehend

1.0090 g Sbst., mit NaKCO_3 aufgeschlossen, gaben 0.4671 g SiO_2 , ferner in der einen Hälfte 0.1130 g Al_2O_3 und Fe_2O_3 , in der anderen Hälfte 0.0327 g Fe_2O_3 (es wurden 2.60 cem Permanganatlösung verbraucht, von welcher 1 cem = 0.01257 g Fe_2O_3). Ferner wurden gefunden 0.0464 g CaO , 0.2003 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0.0722 g MgO .

0.9082 g Sbst. gaben 0.4263 g SiO_2 , 0.2018 g Al_2O_3 und Fe_2O_3 , 0.0482 g CaO , 0.1856 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0668 g MgO .

1.0100 g Sbst. gaben 0.4739 g SiO_2 , 0.2179 g Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Die Sesquioxide, durch Schmelzen mit H_2SO_4 in Lösung gebracht und mittels Aetznatron getrennt, lieferten 0.1521 g Al_2O_3 und 0.0633 g Fe_2O_3 . Ferner wurden gefunden 0.0515 g CaO , 0.1774 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0639 g MgO .

Zum Vergleich mögen die aus diesen drei Bestimmungsreihen sich ergebenden Procente neben einander gestellt werden.

	a	b	c	
SiO_2	46.29	46.94	46.92	
Al_2O_3	15.89	}22.22	21.57	15.06
Fe_2O_3	6.50			6.27
CaO	4.60	4.75	5.10	
MgO	7.16	7.86	6.38	

Von diesen Bestimmungen halte ich diejenige der Kieselsäure unter a und der Magnesia unter c für die wenigst richtigen. Wenn ich Gründe hierfür angeben sollte, so müsste ich auf die Einzelheiten der analytischen Operationen eingehen, die wohl kein weiteres Interesse haben. Für die wenigst fehlerhaften halte ich die Kieselsäurebestimmungen unter b und c und die Thonerde- und Eisen-Bestimmungen unter c.

1.2415 g Sbst., mit Schwefelsäure nach Mitscherlich bei 200° aufgeschlossen, verbrauchten 1.42 ccm Permanganatlösung, von welcher 1 ccm = 0.01137 g FeO .

1.1235 g Sbst. gaben nach der Bunsen'schen Methode im Geissler'schen Apparat einen Gewichtsverlust von 0.0808 g + 0.0013 g als Correctur für 1 L Luft.

1.1662 g Sbst., mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, gaben 0.1058 g Chloralkalien und 0.2977 g K_2PtCl_6 (4.95 pCt. K_2O , 0.64 pCt. Na_2O). Zur Controlle wurden die Chloralkalien noch einmal bestimmt und gaben aus 1.2474 g Sbst. 0.0921 g (nach dem gleichen Verhältnis wie bei I, S. 2221, getheilt, erhält man 4.04 pCt. K_2O und 0.52 pCt. Na_2O).

1.1235 g Sbst. gaben 0.0010 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.00064 g P_2O_5 .

1.0100 g Sbst. verloren bis 108° 0.0352 g (3.49 pCt., eine andere Bestimmung gab 3.63 pCt.)

0.8475 g Sbst. verloren bis zu 108° erhitzt 0.0308 g (3.63 pCt., eine andere Bestimmung gab 3.49 pCt.). Der weitere Verlust nach 10 Minuten heftigen Glühens in einem kleinen Platintiegel betrug 0.0967 g. Dass ein Theil des Wassers erst bei sehr hoher Temperatur weggeht, zeigt eine Glühverlustbestimmung in einem grösseren Platintiegel und eine directe Wasserbestimmung nach Bunsen im schwer schmelzbaren Glasrohr. Nach diesen drei Bestimmungen berechnen sich Wasser und Kohlensäure zusammen auf: 14.97 pCt.; 14.59 pCt.; 13.80 pCt. Ich halte die höchste Zahl für die richtigste.

Analytische Belege zu den Analysen des Hrn. Dr. Dittrich.

Keuper I. 1.0004 g Sbst., mit Borsäure aufgeschlossen wie auch bei den folgenden Analysen, gaben 0.4761 g SiO_2 , 0.1695 g Al_2O_3 , 0.0907 g Fe_2O_3 , 0.0208 g CaO , 0.0686 g MgO , 0.2160 g K_2PtCl_6 , 0.0321 g Na_2SO_4 , 0.0012 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0008 g P_2O_5 (aus der Thonerde bestimmt, cf. Jannasch, Leitfaden der Gewichtsanalyse, 1897, 210).

1.0182 g Sbst., mit Flußsäure und Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre aufgeschlossen, verbrauchten 1.5 ccm Permanganatlösung, von welcher 1 ccm = 0.008088 FeO.

1.0774 g Sbst. verloren bis 108° erhitzt 0.0488 g und beim Glühen noch weitere 0.1266 g.

1.0073 g Sbst. gaben 0.0251 g CO_2 oder 2.49 pCt. (directe Wägung); andere Bestimmungen gaben 1.86 und 1.69 pCt.

Keuper II. 1.0029 g Sbst. gaben 0.1940 g SiO_2 , 0.0497 g Al_2O_3 , 0.0320 g Fe_2O_3 , 0.2024 g CaO , 0.1581 g MgO , 0.0654 g K_2PtCl_6 , 0.0193 g Na_2SO_4 , 0.0016 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0010 g P_2O_5 .

1.0044 g Sbst. verbrauchten 0.6 ccm Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I.

1.0244 g Sbst. verloren bis 108° erhitzt 0.0122 g und beim Glühen noch weitere 0.3477 g.

0.8261 g Sbst. gaben 0.2561 g CO_2 .

Keuper III. 1.2150 g Sbst. gaben 0.5288 g SiO_2 , 0.0980 g Al_2O_3 , 0.0826 g Fe_2O_3 , 0.1378 g CaO , 0.1293 g MgO , 0.1723 g K_2PtCl_6 , 0.0281 g Na_2SO_4 , 0.0013 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ entsprechend 0.0008 g P_2O_5 .

1.0062 g Sbst. verbrauchten 1.0 ccm Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I.

1.0073 g Sbst. verloren bis 108° erhitzt 0.0115 g und beim Glühen noch weitere 0.1788 g.

0.8500 g Sbst. gaben 0.1476 g CO_2 .

Keuper IV. 1.0074 g Sbst. gaben 0.4691 g SiO_2 , 0.1407 g Al_2O_3 , 0.0662 g Fe_2O_3 , 0.0517 g CaO , 0.1974 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$, 0.2354 g K_2PtCl_6 , 0.0212 g Na_2SO_4 .

1.0075 g Sbst. verbrauchten 1.2 ccm Permanganatlösung von der gleichen Concentration wie bei I.

1.0525 g Sbst. verloren bis 108° erhitzt 0.0360 g und beim Glühen noch weitere 0.1226 g.

Tübingen, den 11. Juli 1899.

345. J. S. Kipping und W. J. Pope: Zur Erkennung von Racemkörpern.

(Eingeg. am 11 Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Vor einigen Monaten veröffentlichten wir eine Mittheilung¹⁾, in welcher wir Gelegenheit fanden, Ladenburg's²⁾ »Allgemeine Methode, um Gemenge enantiomorpher Körper von racemischen Verbindungen zu unterscheiden« einer Kritik zu unterziehen. Ladenburg giebt an: »Sobald es gelingt, die in Frage stehende Substanz, die wenigstens einen kleinen Ueberschuss der einen drehenden Modification enthalten muss, durch Behandlung mit inactiven Körpern in Fractionen von verändertem Drehungsvermögen zu verwandeln, liegt stets eine Verbindung vor.«

Wir zeigten durch fractionirte Krystallisation von Gemischen ungleicher Mengen Natrium-Ammonium-*d*- und -*l*-Tartrat, dass diese Angabe völlig irrthümlich ist; die nach einander abgeschiedenen Fractionen nahmen in ihrer specifischen Drehung in dem Masse ab, wie die Fractionirung fortschritt, bis nur noch optisch-inactive Substanz in Lösung blieb. Da bei der Krystallisationstemperatur die *d*- und *l*-Tartrate sich nicht zu einer festen racemischen Verbindung vereinigen, so ist es klar, dass Ladenburg's Verfahren sich nicht auf Thatsachen gründet.

In Folge unserer Kritik sandte Ladenburg der Londoner chemischen Gesellschaft³⁾ eine Abhandlung ein, in welcher er sagt, dass er seine Methode nicht aufrecht erhalten könne, dass er aber, da »the principle involved in it is correct and has only been expressed in a misleading manner«, derselben folgende Gestalt geben möchte. »To characterise an inactive substance, that is, whether it is a racemic compound, or a mixture of its active components, determine the solubility of the substance without and with the addition of a small quantity of one or the other of its optically active components at the same temperature and with the same solvent. If the solubilities are different, the substance in question is a racemic compound; if the same, it is an enantiomorphic mixture.« In der Sitzung, in welcher diese Abhandlung verlesen wurde, wies der Eine von uns⁴⁾ darauf hin, dass das Princip von Ladenburg's neuem Verfahren von dem älteren völlig verschieden sei; Ladenburg's neues Verfahren deckte sich in der That völlig mit dem Ergebniss eines Theiles unserer schon im Januar veröffentlichten Arbeit.

¹⁾ Chem. Soc. Transact. 1899, 36.

²⁾ Diese Berichte 27, 3065.

³⁾ Chem. Soc. Transact. 1899, 465.

⁴⁾ Chem. Soc. Proceed. [1899] 15, 73.

Eine der in englischer Sprache veröffentlichten ziemlich ähnliche Mittheilung Ladenburg's erschien zu ungefähr derselben Zeit in den »Berichten«¹⁾, aber in der deutschen Abhandlung wird unsere Kritik nicht erwähnt, und Ladenburg's neue Methode erscheint hier als völlig selbstständig und unabhängig von ihm erdacht. Wir verstehen den Grund des Unterschiedes zwischen Ladenburg's englischer und deutscher Abhandlung nicht.

In allen unseren Abhandlungen sind wir immer sorgfältig darauf bedacht gewesen, zu betonen, ob wir von festen oder flüssigen racemischen Verbindungen sprachen; denn die Bedingungen in beiden Fällen sind sehr verschieden. Ladenburg dagegen scheint in dieser Hinsicht keinen Unterschied zu machen, und selbst seine neue Veröffentlichung²⁾ ist darin ungenau, dass sie sowohl flüssige als auch feste racemische Verbindungen umfasst. In Folge dieser Ungenauigkeit zieht Ladenburg in einer kürzlich erschienenen Abhandlung³⁾ Schlüsse bezüglich der flüssigen racemischen Verbindungen, welche von den Thatsachen durchaus nicht gestützt werden.

Ladenburg's Schlussfolgerung⁴⁾ trifft für den Fall einer festen, nichtracemischen Mischung des *d*- und *l*-Isomeren zu, da es sich hier um zwei feste Phasen in Berührung mit der Lösung handelt und da er es für den Fall einer festen racemischen Verbindung, welcher ein wenig des einen activen Isomeren beigemischt ist, mit einer festen Phase (Racemkörper) in Berührung mit einer Lösung zu thun hat, die in Bezug auf diese Phase gesättigt und in Bezug auf die active Componente theilweise gesättigt ist. Eine flüssige Mischung der *d*- und *l*-Isomeren dagegen bedeutet, gleichgültig ob ein racemischer Bestandtheil vorhanden ist oder nicht, nur eine und niemals zwei Phasen in dem System, wie im Fall einer festen, nichtracemischen Mischung. Die flüssigen Verbindungen, mit denen es Ladenburg zu thun gehabt hat, können nicht im Lichte seiner Auseinandersetzung interpretirt werden, sie dürften augenscheinlich vom Nernst'schen Vertheilungsgesetz beherrscht werden. Das Studium der »Vertheilung« einer optisch-activen Componente zwischen der äusserlich compensirten, flüssigen Mischung der beiden optisch-activen Isomeren und einem anderen flüssigen Lösungsmittel wird wahrscheinlich zu sehr wichtigen Resultaten bezüglich der flüssigen racemischen Verbindungen führen, aber nur dann, wenn dieses Studium im Licht unserer heutigen physico-chemischen Kenntnisse fortgeführt wird. Der Irrthum, in welchen Ladenburg verfallen ist, muss um so mehr überraschen, als erst kürzlich Bakhuis Roozeboom⁵⁾ eine sehr klare Auseinander-

¹⁾ Diese Berichte 32, 364 (1899).

²⁾ Diese Berichte 32, 364.

³⁾ Diese Berichte 32, 1922.

⁴⁾ l. c. 364.

⁵⁾ Diese Berichte 32, 587 (1899); Zeitschr. f. phys. Chemie 28, 494 (1899).

setzung dieses Gegenstandes vom Standpunkt der Phasenregel aus geliefert hat.

Aus seinen Experimenten mit Pipecolin schliesst Ladenburg¹⁾: damit ist die racemische Natur des *t*-Pipecolins erwiesen; seine Abhandlung enthält indessen hierfür keinen Beweis.

346. W. Dieckmann: Ueber die Condensation von Phtalsäureester mit Glutarsäureester.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In einer früheren Arbeit²⁾ über Bildung von Kohlenstoffringen habe ich gezeigt, dass die Ester der Adipinsäure, Pimelinsäure und Korksäure bei Behandlung mit Natriumalkoholat nach Analogie der Acetessigester-Bildung in cyclische β -Ketoncarbonsäureester mit 5-, 6- und 7-gliedrigen Kohlenstoffringen überführbar sind, während Glutarsäureester einerseits, Dicarbonsäureester von längerer Kohlenstoffkette andererseits analoge intramolekulare Ringbildung nicht zeigen. Weiterhin³⁾ erwies sich bei Condensation von Oxalester mit Dicarbonsäureestern die Ringbildung als auf die Glutarsäurereihe, also auf Bildung 5-gliedriger Ringe, beschränkt.

Im weiteren Verfolg dieser Arbeiten schien es mir interessant, zu prüfen, ob und wie der Phtalsäureester zur Theilnahme an derartigen Ringgeschliessungen geeignet sei.

W. Wislicenus⁴⁾ hat in seinen grundlegenden Arbeiten dargethan, dass Phtalsäureester sich mit Essigester unter Bildung von Diketohydrindencarbonsäureester condensirt, und dass Bildung eines Diketohydrindenderivates auch bei Condensation von Phtalsäureester mit Propionsäureester eintritt, obgleich hier die Reaction nur durch Verdrängung der Carbäthoxylgruppe des Propionsäureesters möglich ist.

Später ist E. Schwerin⁵⁾ durch Condensation von Phtalsäureester mit Ketonen ebenfalls zu Derivaten des Diketohydrindens gelangt, während er bei Condensation von Phtalsäureester mit Bernsteinsäureester Bildung von Hydronaphtochinondicarbonsäureester, also anderen Reactionsverlauf, constatirte.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1824.

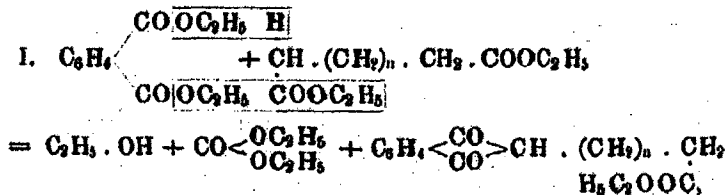
²⁾ Dieckmann, diese Berichte 27, 102. ³⁾ Diese Berichte 27, 965.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 593. Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72.

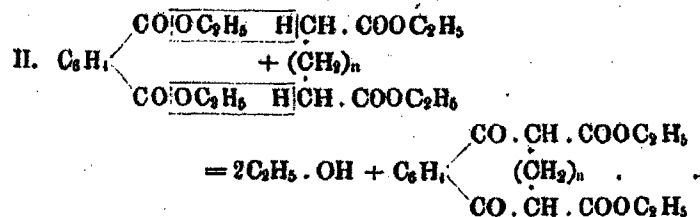
⁵⁾ Diese Berichte 27, 104.

Nach diesen Erfahrungen waren für die Condensation von Phtalsäureester mit Dicarbonsäureestern grösserer Kettenlänge zwei Richtungen des Reactionsverlaufes als wahrscheinlich vorherzusehen.

Es konnte der Phtalsäureester entweder mit 1 Mol.-Gew. Dicarbonsäureester analog der Condensation mit Propionsäureester unter Bildung eines Diketohydrindenderivatees reagiren nach der Formel:



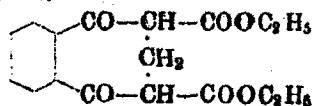
oder nach Analogie mit der Bildung des Hydronaphtochinondicarbonsäureesters unter Eingriff in beide den Carboxylgruppen benachbarte CH_2 -Gruppen des Dicarbonsäureesters und Bildung eines mit dem Benzolkern condensirten, mehrgliedrigen Ringes:



Schliesslich waren noch die weiteren Möglichkeiten vorhanden, dass nur eine Carbäthoxyl-Gruppe des Phtalsäureesters in den Dicarbonsäureester eingriffe, resp. dass beide Carbäthoxylgruppen des Phtalsäureesters für sich mit je einem Molekül des Dicarbonsäureesters reagirten.

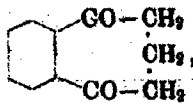
Die bisher angestellten Versuche haben noch nicht zur Erkenntniss einer allgemeinen Gesetzmässigkeit für den Reactionsverlauf geführt. Nur soviel konnte bisher festgestellt werden, dass auch hier der Verlauf der Reaction von der Länge der Kohlenstoffkette in den Dicarbonsäureestern abhängig ist.

Von den bisher untersuchten Estern (Glutarsäure-, β -Phenylglutarsäure-, Korksäure- und Sebacinsäure-Ester) reagirten nur die der Glutarsäurereihe nach Formel I: die Condensation von Phtalsäureester und Glutarsäureester lieferte als Hauptproduct einen Körper, dem zweifellos die Constitution



zukommt, und der wohl unmissverständlich als symmetrischer Phtalylglutarsäureester bezeichnet werden kann.

Dass in ihm ein Körper dieser Constitution vorliegt, geht daraus hervor, dass er beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol in ein Diketon übergeht, dem nur die Constitution



zukommen kann.

In dem symmetrischen Phtalylglutarsäureester und seinen Derivaten liegen die ersten Vertreter eines mit einem Benzolkern condensirten Heptamethylenringes vor, eines Ringsystems, das man vielleicht am besten als Phenheptamethylen oder Benzoheptamethylen bezeichnen wird¹⁾. Der symmetrische Phtalylglutarsäureester wäre danach Benzo- resp. Phen-1.5-Diketoheptamethylen-2.4-dicarbonsäureester, das aus ihm erhaltene Diketon Benzo- resp. Phen-1.5-Diketoheptamethylen zu benennen.

Das Studium besonders auch des letzteren, das gleichzeitig 1.4- und 1.5-Diketon ist, verspricht in mancher Hinsicht interessante Resultate. Vor Allem soll seine Reduction und Ueberführung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, weiterhin deren eventuelle Ueberführbarkeit in Naphtalinderivate eingehend studirt werden.

Wie zu erwarten war, verläuft die Condensation von Phtalsäureester mit β -alphylierten Glutarsäureestern ganz analog der mit Glutarsäureester selbst, wie am β -Phenylglutarsäureester constatirt wurde. Beim $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureester fanden sich die gleichen, offenbar sterischen Reactionshinderungen wieder, wie sie sich auch bei Condensation mit Oxalester gezeigt haben²⁾.

Ich bin damit beschäftigt, die Condensationsversuche auf weitere Homologe und Analoge des Glutarsäureesters, speciell auf Tricarbaldehydsäureester, Acetondicarbonsäureester und auch auf Dibenzylketon auszudehnen, in der Erwartung, bei ihnen analogen Reactionsverlauf zu finden. Auch Versuche über Condensation anderer Dicarbonsäureester an Stelle von Phtalsäureester, speciell des Brenzweinsäureesters, Iso- und Homophtalsäureesters mit Dicarbonsäureestern, sind im Gange.

Von besonderem Interesse schien der Condensationsversuch von Phtalsäureester mit Korksäureester, da analoger Reactionsverlauf nach Formel I hier zu einem mit dem Benzolkern condensirten 10-Ring

¹⁾ Anmerkung: Erst nach Absendung dieser Mittheilung brachte das Chemische Centralblatt ein Referat nach den Proceedings Journ. Chem. Soc., aus dem ich ersah, dass kurz vor mir bereits Kipping ein Derivat des Phenheptamethylens aufgefunden hat.

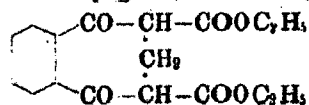
²⁾ Dieckmann, diese Berichte 32, 1930.

führen würde. In dieser Richtung angestellte Versuche haben ergeben, dass die Condensation hier in anderer, noch nicht näher untersuchter Weise verläuft, dass aber Bildung des 10-Ringes nicht eintritt. Da ich früher gefunden habe, dass auch bei Condensation von Oxalester und Sebacin säureester Bildung eines 10-gliedrigen Ringes nicht zu erzielen ist, scheint es, als ob die von Michael¹⁾ auf Grund theoretischer Ueberlegungen ausgesprochene Vermuthung, dass die Erscheinung des Ringschliessens eine periodische Function der Kettenlänge sei, wenigstens bei Kohlenstoffringen durch die Thatsachen nicht bestätigt wird.

Die Natur der durch Condensation von Phtalsäureester mit Korksäureester und analog mit Sebacin säureester erhaltenen, in Sodalösung mit rothgelber Farbe löslichen Condensationsproducte bleibt noch aufzuklären.

Phen-1.5-diketoheptamethylen-2.4-dicarbon säure-
diäthylester.

symm. Phtalylglutarsäureäthylester,



Die Condensation von Phtalsäureäthylester und Glutarsäureäthylester wurde in der Weise ausgeführt, dass gleichmolekulare Mengen der Ester unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols mit der 2 Atomen entsprechenden Menge drahtförmigen Natriums versetzt und am Rückflusskühler im Oelbad erhitzt wurden. Erst gegen 120—130° trat Reaction ein, die bei dieser Temperatur innerhalb 3—4 Stunden unter Verbrauch des Natriums ihr Ende erreichte. Die entstandene rothbraune, halb feste Reactionsmasse wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aus dem abgeschiedenen und in Aether aufgenommenen Product liess sich durch Ausschütteln mit Sodalösung ein nicht unbeträchtlicher, mit rothgelber Farbe in dieser löslicher Antheil extrahiren, der beim Ansäuern seiner Lösung als dickes Oel ausfiel, aber bisher noch nicht weiter untersucht wurde.

Der in Soda unlösliche Theil des Reactionsproductes gab beim Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge an diese einen Körper ab, der durch Ansäuern abgeschieden, direct krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde er in Form farbloser, langer Nadeln oder prismatischer Krystalle vom Schmp. 86—87° erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie und wird

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 49, 27.

sich vermuthlich durch Abänderung der Versuchsbedingungen noch erhöhen lassen.

Bei der Analyse wurden auf symm. Phtalylglutarsäureester stimmende Zahlen erhalten.

0.2087 g Sbst.: 0.4780 g CO_2 , 0.1051 g H_2O .

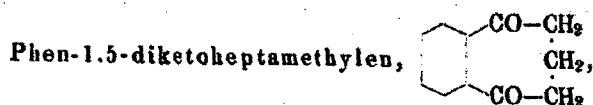
$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5$. Ber. C 64.15, H 5.66.

Gef. » 63.99, » 5.73.

Der symm. Phtalylglutarsäureester ist unlöslich oder sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol; sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform; auch Ligroin löst ihn ziemlich leicht. In seiner alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid intensive Blaufärbung. Ein lichtgrünes Kupfersalz scheidet sich ab, wenn man den in wenig Aether gelösten Ester mit Kupferacetatlösung durchschüttelt.

In Sodalösung unlöslich, löst sich der symm. Phtalylglutarester leicht in verdünnter Natronlauge auf. Die anfangs fast farblose Lösung, aus der beim Ansäuern unveränderter Phtalylglutarsäureester ausgeschieden wird, färbt sich allmählich schon in der Kälte, momentan beim Erwärmen rothgelb und scheidet nun nach dem Ansäuern den Ester nicht wieder ab, sondern giebt an Aether eine Säure ab, die durch Bildung intensiv rothgelber Alkalisalze ausgezeichnet ist. Da sie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in das Phen-diketoheptamethylen überführbar ist, liegt in ihr offenbar nicht die symm. Phtalylglutarsäure, sondern das Product einer weitergehenden Spaltung vor, dessen Natur noch aufzuklären bleibt. Die rothgelbe Farbe der alkalischen Lösung macht es wahrscheinlich, dass dieser Säure ähnliche Constitution zukommt, wie den mit gleicher Farbe in Alkali löslichen Producten, die bei der Condensation von Phtalsäureester und Glutarester als sodalösliche Nebenproducte erhalten wurden.

Durch Ketonspaltung wird der symm. Phtalylglutarsäureester übergeführt in



Der symm. Phtalylglutarsäureester wird beim Kochen mit verdünnter (20–30-procentiger) Schwefelsäure nur sehr langsam angegriffen. Auch als zur Beförderung der Reaction etwas Alkohol zugesetzt wurde, war bei Anwendung der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure noch nach etwa 40-stündigem Kochen ein kleiner Theil des Esters unverändert. Er wurde dem in Aether aufgenommenen Reactionsproduct durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen. Beim Abdampfen der mit Natronlauge extrahirten und über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein Oel, das nach kurzer Zeit zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus Ligroin wurde das so gewonnene Spaltungsproduct des Phtalylglutarsäureesters in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 45—46° erhalten, die bei der Analyse auf das erwartete Diketon — Phen-1.5-diketoheptamethylen — stimmende Zahlen ergaben und als solches weiter durch die Darstellung eines Dioxims und Diphenylhydrazons charakterisirt wurden.

0.1975 g Sbst.: 0.5480 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 76.86, H 5.75.

Gef. » 75.67, » 5.91.

In Wasser kaum löslich oder unlöslich, wird das Diketon von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Ligroin, das nur wenig aufnimmt — spielend leicht gelöst.

In Alkali ist es, wie schon seine Darstellung zeigt, unlöslich. Eisenchlorid erzeugt in seiner alkoholischen Lösung keine Färbung.

Das Dioxim scheidet sich bei Behandlung des Phendiketoheptamethylens mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat in alkoholisch-wässriger Lösung nach kurzer Zeit in farblosen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei etwa 245° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser wenig löslich, löst es sich leicht in verdünnter Alkalilauge und wird aus dieser Lösung beim Ansäuern mit Essigsäure wieder abgeschieden.

0.1688 g Sbst.: 0.4080 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂N₂. Ber. C 64.71, H 5.88.

Gef. » 65.11, » 6.06.

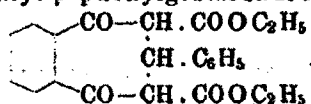
Das Diphenylhydrazon wurde durch Zusatz einer essigsäuren Lösung von Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss zu einer alkoholischen Lösung des Diketons als fast momentan ausfallender, allmählich an Menge noch zunehmender, schwach gelb gefärbter Niederschlag erhalten. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Essigester und Chloroform; wird durch Ligroin aus diesen Lösungen gefällt. Da beim Umkrystallisiren leicht Zersetzung eintritt, wurde das direct erhaltene Product zur Analyse verwandt. Der Schmelzpunkt liegt bei 190°.

0.1938 g Sbst.: 27.6 ccm N (14°, 722 mm).

C₂₂H₂₂N₄. Ber. N 15.82. Gef. N 15.92.

Phen-3-phenyl-1.5-diketoheptamethylen-2.4-dicarbon-
säurediäthylester.

symm. Phtalyl-β-phenylglutarsäurediäthylester,



wurde in der beim symm. Phtalylglutarsäureester beschriebenen Weise aus Phtalsäureester und β-Phenylglutarsäureester erhalten und ist in

allen seinen Eigenschaften ein völliges Analogon des asym. Phtalylglutarsäureesters.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigester, in denen er weit schwerer, als asym. Phtalylglutarsäureester löslich ist, wird er in Blättchen oder prismatischen Krystallen vom Schmp. 188° erhalten. In Aether, Benzol, Chloroform ziemlich leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung intensive Blaufärbung.

0.1824 g Sbst.: 0.4673 g CO₂, 0.0933 g H₂O.

C₂₃H₂₇O₆. Ber. C 70.05, H 5.58.

Gef. » 69.87, » 5.68.

347. S. Avery und Benton Dales: Der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens. Bemerkungen zu einem Aufsatz der HHrn. Hans Verwer und Friedrich Groll.

(Eingegangen am 4. August.)

Im Hest No. 6 dieser Berichte (S. 806) vom 10. April 1899 haben die HHrn. Hans Verwer und Friedrich Groll eine Nachprüfung unserer Arbeit über »Die Fehler-Quellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens«¹⁾ veröffentlicht. Diese Herren kommen zu Resultaten, die von den unsrigen, in so fern als unsere Arbeit die Bestimmung des Eisens in Ammoniumdoppeloalatlösung betrifft, soweit verschieden sind, dass wir es für zweckmässig halten, irgend welche Erklärungen zu bieten.

Der zweite Schluss, welchen die HHrn. Verwer und Groll uns zumuthen, d. h., »dass die Eisenniederschläge trotzdem ein zu hohes Gewicht zeigen, was einem Gehalte derselben an Kohlenstoff zuzuschreiben sei«, ist nicht in unserem Aufsatz zu finden, und den ersten Theil dieser Anmerkung hatten wir nicht im Sinne gehabt. Die Mehrzahl unserer Bestimmungen zeigte zwar ein geringes Mindergewicht, wie auch die der HHrn. Verwer und Groll. Von den drei von uns angegebenen Bestimmungen zeigten zwei ein sehr kleines Uebergewicht; wir hatten aber nicht im Sinne, zu behaupten, dass ein solches Uebergewicht gewöhnlich vorkommt. Wir möchten auch darauf hinweisen, dass die Resultate unserer drei Bestimmungen ebenso genau mit dem berechneten Eisen stimmen, wie die Ergebnisse der acht von den HHrn. Verwer und Groll ausgeführten Bestimmungen; keine der drei Bestimmungen hat einen grösseren Procent-Fehler gegeben, als die zuverlässigste von denen, welche die HHrn. Verwer und Groll angegeben haben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 64.

In so weit als unsere Schlüsse die Bestimmung des Eisens in Doppeloxalat- und in Citrat-Lösung betreffen, sind sie so trefflich im Central-Blatt¹⁾ referirt worden, dass wir sie hier wiederholen: »Durch eine Reihe von Analysen beweisen die Verfasser, dass keines der zur Zeit üblichen Verfahren, das Eisen elektrolytisch zu bestimmen, zuverlässig ist; immer bleibt etwas Metall in Lösung, und die scheinbar genauen Resultate rühren lediglich davon her, dass das ausgeschiedene Eisen beim Arbeiten in oxalsaurer Lösung 0.15—0.5 pCt. Kohlenstoff enthält, ein Fehler, der sich auf 1.2—5 pCt. erhöht, wenn man die von Smith empfohlene Citronensäurelösung anwendet.«

Die HHrn. Verwer und Groll behaupten, dass wir nicht genau nach der Methode Classen's vorgegangen sind, weil wir von der von Classen angegebenen Endreaction nicht gesprochen haben. Sie sagen: »Wenn man die ungemeine Empfindlichkeit der Rhodankaliumreaction in Betracht zieht, so kann man wohl eine dieser Bedingung genügende Elektrolytflüssigkeit als im Sinne des Analytikern vollkommen eisenfrei bezeichnen. Es kann also keine Bestimmung, genau nach Classen, ausgeführt sein, wenn die abgegossene Lösung noch Eisen enthält.« Diesen Versuch haben wir mehrmals angestellt, aber die Reaction war nicht befriedigend für uns. Ueber diesen Punkt führen wir die Aussage von Claus²⁾ an: »Mehrbasische Säuren hingegen, Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure, besonders Klee- und Phosphor-Säure, entfärben die durch Eisenrhodanid gefärbten Flüssigkeiten. Ein namhafter Zusatz von Salzsäure bringt in den meisten Fällen die ursprüngliche Färbung wieder hervor, nur bei der Phosphor- und Klee-Säure wenig oder garnicht. Es versteht sich von selbst, dass alkalisch reagirende Salze, wie die der Phosphor- und Bor-Säure, ebenfalls die Reaction aufheben. Es ergibt sich aus dem Angeführten, dass bei Gegenwart von mehrbasischen organischen Säuren und von ihren Salzen, wenn sie nur schwach mit Salzsäure angesäuert sind, besonders aber wenn Phosphor- oder Klee-Säure oder ihre Salze vorhanden sind, das Rhodankalium garnicht auf Eisen reagirt, dass aber durch Zusatz von viel Salzsäure die Reaction wieder hervorgerufen werden kann, nur nicht bei Gegenwart von Klee- und Phosphor-Säure.«

Wahrscheinlich spricht Claus von sehr verdünnten Lösungen, und obwohl wir die Thatsache zugeben, dass die Eisenrhodanid-Färbung in Gegenwart von Oxalsäure durch die Hinzufügung einer genügenden Quantität Salzsäure, selbst bei ziemlich verdünnten Lösungen, hervorgerufen werden konnte, sind wir doch davon überzeugt, dass die Gegenwart von Oxalsäure fast völlig, wenn nicht gänzlich, das Wiederhervorrufen der rothen Färbung bei sehr verdünnten Lösungen

¹⁾ Für 1899, Bd. I, p. 503.

²⁾ Ann. d. Chem. 99, 53.

verhindert. Um die Wirkung der Gegenwart kleiner Quantitäten Oxalsäure zu verhindern, muss ein sehr grosser Ueberschuss von Salzsäure gebraucht werden. Dieses Uebermaass von Salzsäure verdünnt die Lösung sehr und mindert dadurch, wenn auch auf eine andere Weise, die Empfindlichkeit der Reaction. Hier möchten wir auch die HHrn. Verwer und Groll auf folgende von Classen¹⁾ selbst angegebene Behauptungen aufmerksam machen, nämlich dass, wenn eine Lösung des Eisen-Kalium- oder -Ammonium-Doppeloxydats, die sich durch eine mehr oder weniger grüne Färbung auszeichnet, der Elektrolyse unterworfen wird, erstens das Eisenoxydul doppelsalz gebildet wird, welches dann zweitens unter Abscheidung metallischen Eisens zersetzt wird: die grüne Lösung wird deshalb zuerst roth, dann später farblos. So müsste das Eisen, wenn nur eine kleine Menge noch in der Lösung übrig bliebe, meistens in dem Eisenoxydul-Zustand vorhanden sein. Deshalb glauben wir, es könnte noch in der Lösung, nach der Elektrolyse wenigstens, wägbare Quantitäten Eisen geben, welche durch Rhodankalium nicht erkannt werden könnten.

Sollten die HHrn. Verwer und Groll unseren Aufsatz so aufgefasst haben, als behaupteten wir, dass die Bestimmung des Eisens in Doppeloxydallösung bei Gelegenheiten, wo sie besser, als die zur Zeit üblichen gravimetrischen und volumetrischen Methoden passen, nicht genau genug für praktische Zwecke wäre, so haben sie uns missverstanden. Alles, was wir im Sinne hatten, war, dass kleine Quantitäten von Kohlenstoff mit dem Eisen ausgeschieden werden, und dass die Niederschläge nicht zu schwer sind, weil es gewöhnlich noch in der Lösung genug Eisen giebt, um den ausgeschiedenen Kohlenstoff zu ersetzen.

Unter der Tabelle der Resultate der HHrn. Verwer und Groll findet sich folgender Satz: »Hiermit schien uns zur Genüge dargethan, dass weder Eisen in der Lösung verbleibt, noch dass die Niederschläge zu schwer ausfallen.« Dass die Niederschläge zu schwer ausfallen, haben wir nicht behauptet. No. III von ihren Bestimmungen zeigt ein Mindergewicht von 0.0026 g bei Anwendung von 0.1526 g Eisen, d. h. einen Verlust von 1.8 pCt.; in No. VIII giebt es ein Mindergewicht von 0.0013 g bei Anwendung von 0.3123 g Eisen, oder mehr als 0.4 pCt. zu wenig; in No. II kommt ein Verlust von fast 0.9 pCt., oder 0.0013 g bei Anwendung von 0.1625 g Eisen, vor. Nehmen wir an, dass die Niederschläge nichts anders als Eisen enthalten; was kann denn aus dem Eisen des oben angegebenen Verlustes geworden sein, wenn es nicht in der Lösung verbleibt? Bei sorgfältiger Behandlung giebt es keine Gelegenheit, Eisen zu verlieren.

¹⁾ Quant. Analysis by Electrolysis, 3rd auth. Engl. Ed., p. 138.

Was die Entdeckung von Kohlensäure durch die Verbrennung des Eisennfederschlags in einem Ofen betrifft, so ist es merkwürdig, dass die Bestimmungen, die in der höchsten, von Classen angegebenen Strom-Spannung geleitet wurden, mehr Kohlensäure gaben, als die, welche nach Classen's niedrigerer Strom-Grenze ausgeführt wurden; jene aber zeigten weniger in der Lösung bleibendes Eisen und die Niederschläge stimmten besser mit dem berechneten Gewicht überein. Die HHrn. Verwer und Groll haben alle ihre Bestimmungen bei Classen's niedriger Spannung ausgeführt, die unsern aber wurden bei der höheren Spannung ausgeführt. So scheint es denn, dass je niedriger die Spannung, desto geringer der Gehalt an Kohlenstoff, aber auch desto grösser der Gehalt an Eisen ist, welcher in der Lösung bleibt. Da die Bestimmungen der HHrn. Verwer und Groll meistens ein bemerkenswerthes Mindergewicht zeigen, scheinen sie, wie die unsern, mit obigen Bemerkungen im Einklang zu sein.

Die HHrn. Verwer und Groll sagen weiter, dass sie nicht nur keinen mit Eisen abgeschiedenen Kohlenstoff erhielten, sondern dass, wenn die Zusammensetzung der Oxalsäure in Betracht gezogen wird, es ganz unwahrscheinlich sei, dass der elektrische Strom Kohlenstoff daraus abscheiden würde, und dass dieser Schluss durch viele Forscher bestätigt sei. Sie sagen: »Es mag hierbei erinnert werden an das Verhalten der Oxalsäure an und für sich bei der Elektrolyse, wobei sie nach den Forschungen von Brester ¹⁾, Bourgoin ²⁾, Balbiano und Alessi ³⁾, Bunge ⁴⁾, Renard ⁵⁾ an der Kathode nur Wasserstoff, an der Anode nur Kohlenoxyd und Kohlensäure liefert. In der Wärme tritt an der Anode nur Kohlensäure auf. Gerade auf diesem Verhalten beruht die weitgehende Verwendbarkeit der oxalsauren Salze, die sich der freien Säure völlig analog verhalten, zur Metallelektrolyse, im Gegensatz zu anderen organischen Säuren und ihren Salzen. Darauf deutet auch schon die Constitution der Oxalsäure hin, der ja ausser in den Carboxylgruppen jeder Kohlenstoffgehalt abgeht. Dass der Gebrauch der Citronensäure und der Weinsäure, die noch andere kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, bei der Eisenelektrolyse die Bildung kohlenstoffhaltiger Niederschläge bewirkt, erscheint an und für sich schon viel glaubhafter.«

Bemerkenswerth ist es jedoch, dass die HHrn. Verwer und Groll die Thatsache nicht beachtet haben, dass Oxalsäure nach Balbiano und Alessi durch elektrolytischen Wasserstoff zu Glykolsäure reducirt wird. Um zu bestimmen, ob der Wasserstoff des elektrischen

¹⁾ Jahresb. f. Chem. 1867, 87.

²⁾ Compt. rend 67, 97.

³⁾ Gazz. chim. 1882, 190. Diese Berichte 15, 2236.

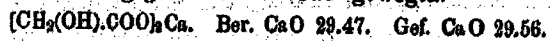
⁴⁾ Diese Berichte 11, 78.

⁵⁾ Ann. chim. phys. (5) 17, 239.

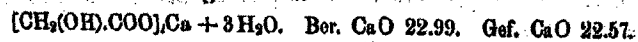
Stromes denselben reducirenden Effect wie der von dem Kupferzink-Paare ausgehende auf Oxalsäure ausübt, haben wir eine Reihe von Versuchen angefangen, wovon wir später die Hauptpunkte veröffentlichen werden.

Immerhin ist die Arbeit weit genug fortgeschritten, um uns zu der Behauptung Veranlassung zu geben, dass bei bestimmten Bedingungen beträchtliche Mengen von Glykolsäure durch den Wasserstoff des elektrischen Stromes erhalten werden können. Es wurden 50 g. krystallisirte Oxalsäure in 750 ccm Wasser aufgelöst, die Lösung in einen Becher gegossen und mit einer eisernen Kathode und einer Platin-Anode, wovon jede eine Oberfläche von ca. 58 qcm besass, versehen. Der Versuch wurde zwei und eine halbe Stunde mit einem Strome von 10 Amp. und einer Spannung von 10 Volt, fortgesetzt. Der Strom erhitze die Lösung fast bis zum Siedepunkt. Wasser wurde zuweilen hinzugefügt, um das verdampfte zu ersetzen.

Die Lösung wurde mit Calciumhydrat neutralisirt und dann filtrirt; aus dem Filtrat krystallisirte nach dem Eindampfen bis auf 100 ccm das Calciumglykolat in beträchtlichen Mengen aus. Das Salz wurde in einem Luftbade getrocknet und als wasserfreies Salz gewogen. Der organische Rest wurde durch sorgfältige Verbrennung abgetrieben, das Residuum stark geglüht und als CaO gewogen.



Später wurde eine Analyse des krystallinischen Salzes ausgeführt. Das Salz wurde als drei Molekül Krystall-Wasser enthaltend angenommen; denn Böttiger¹⁾ sagt, dass es aus stark eingeeengten und übersättigten Lösungen mit drei Molekülen Wasser krystallisirt. Es wurde an der Luft getrocknet.



Die krystallinische Form des Salzes wurde mit der des aus Chlor-essigsäure erhaltenen Calciumglykolats identisch gefunden.

Die Frage erhebt sich natürlich, ob Glykolate es erlauben, dass Kohlenstoff mit Eisen sich abscheidet. Dasselbe ist »an und für sich wahrscheinlich«, wenn man bedenkt, dass andere Oxysäuren eine grosse Neigung hierzu haben. Dass Glykolsäure keine Ausnahme von der Regel bildet, zeigt folgender Versuch:

Zu einer Lösung von 7 g Ammoniumglykolat wurde ca. 1 g Eisenoxydulammoniumsulfat (0.1543 g Eisen) hinzugefügt, das Ganze auf 120 ccm verdünnt und mit einem Strome von 4.3 Amp. und einer Spannung von 4.1 Volt während 22 Stunden elektrolysirt. Die Lösung gab immer noch eine Färbung mit Rhodankalium; der beinahe schwarze Niederschlag wog 0.1656 g. Als er in verdünnter Schwefelsäure

¹⁾ Ann. d. Chem. 198, 228.

gelöst wurde, gab es einen starken Geruch von Kohlenwasserstoff, und viele Partikel von Kohlenstoff lösten sich nicht auf.

Später haben wir Oxalsäure in Gegenwart von Schwefelsäure und mit einer Elektroden-Spannung von 4 Volt zu Glykolsäure reducirt. Bis jetzt haben wir Ammoniumglykolat aus Ammoniumoxalat durch Elektrolyse nicht erhalten können; da aber nach den HHrn. Verwer und Groll die oxalsäuren Salze sich der freien Säure »völlig analog verhalten«, dürfen wir wohl annehmen, dass Ammoniumglykolat als ein Zwischenproduct bei der Abscheidung von kohlenstoffhaltigem Eisen gebildet wird.

Die Frage, ob Glykolate sich unter den Bedingungen, welche bei der Elektrolyse gewöhnlich vorkommen, bilden, wird noch weiter in diesem Laboratorium untersucht werden.

Chemical Laboratory, University of Nebraska.

848. R. Stollé: Ueber das Oxim des Diphenylharnstoffs.

(Eingegangen am 7. August.)

Erhitzt man Thiocarbanilid mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung, die man durch Umsetzung von Natriumalkoholat mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat gewonnen hat, unter Zusatz von Bleioxyd einige Zeit am Rückflusskühler, filtrirt und engt das Filtrat stark ein, so scheidet sich in der Kälte nach längerem Stehen eine weisse, in filzigen Nadeln krystallisirende Substanz aus. Dieselbe wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; die Analyse ergab auf das Oxim des Diphenylharnstoffs stimmende Werthe.

$C_{13}H_{13}N_3O$. Ber. N 18.5, C 68.72, H 5.72.

Gef. » 18.79, 18.68, » 68.80, » 5.79.

Schmp. 151° . Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung.

Ob zunächst Carbodiphenylimid entstanden ist und auf dieses Hydroxylamin eingewirkt hat, oder ob letzteres sich unmittelbar mit Thiocarbanilid umgesetzt hat, muss noch festgestellt werden.

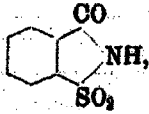
Hr. Lasko wird die Untersuchung auf weitere Abkömmlinge des Thioharnstoffs ausdehnen, wie auch die Einwirkung von Derivaten des Hydrazins auf Thioharnstoffe bei Gegenwart von Bleioxyd untersuchen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

349. Georg Cohn: Zur Kenntniss des *o*-Amidophenetidins.

(Eingegangen am 2. August.)

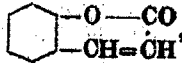
Die folgende Arbeit ist mit der Absicht unternommen worden, einen Beitrag zur Frage des Zusammenhanges von chemischer Constitution und physiologischer Wirkung zu liefern. Das *o*-Benzoesäuresulfid,



schmeckt stark süß, während das Benzolsulfonbenzamid,



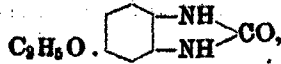
geschmacklos ist. Das Cumarin,



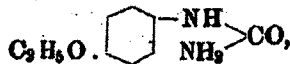
ist ein Riechstoff, der Zimmtsäurephenylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5$, dagegen ist völlig geruchlos. Die Ringbildung scheint somit für die physiologische Wirksamkeit des Saccharins und Cumarins ausschlaggebende Bedeutung zu haben, und es schien mir nicht unwichtig zu sein, ähnliche Substanzen darzustellen und mit den analog gebauten, aber offene Ketten enthaltenden Verbindungen zu vergleichen, um etwaigen Gesetzmässigkeiten auf die Spur zu kommen. So konnte man z. B. den Dithoxydiphenylharnstoff,



mit dem Aethoxybenzimidazolone,



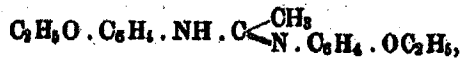
in Parallele stellen. Ersterer Körper ist unwirksam, letzterem konnte ein specifisch süßer Geschmack zukommen, da seine Aehnlichkeit mit dem Dulcin (Sacrol),



unverkennbar ist. Ferner hatte es Interesse, das Aethenyläthoxyphenylendiamin,



zu synthetisiren. Bedenkt man, dass das von Täuber¹⁾ gewonnene Amidin,



¹⁾ D. R.-P. 79868 (1894).

ein Anästheticum ist, so dürfte man von dem Ringgebilde eine wesentlich gesteigerte Wirksamkeit erwarten.

Das von Groll¹⁾ entdeckte, später von Autenrieth und Hinsberg²⁾ genauer untersuchte *o*-Amidophenetidin,



bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung der genannten Substanzen. Während die letztgenannten Forscher das *o*-Nitrophenetid in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub reducirten, hielt ich den gebräuchlicheren Weg — Reduction mit Salzsäure und Zinn — für zweckmäßiger. Die entzunte Lösung wurde im Kohlensäurestrom schnell eingedampft, um der Oxydation durch die Luft vorzubeugen.

3 g *o*-Amidophenetidin wurden in 20 g Eisessig bei mässiger Wärme gelöst und mit ca. 13 g Phosgen-Toluollösung versetzt. Man erhitzt die Mischung zur Vollendung der Reaction, welche schnell verläuft, noch ca. 1 Stunde auf dem kochenden Wasserbade, dunstet die braune Flüssigkeit ein und nimmt den nebenbei entstandenen Farbstoff mit etwas Wasser auf. Der neue Harnstoff bleibt in Form von schwach gelblich gefärbten Blättchen zurück. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Aethoxybenzimidazon wird aus Alkohol, eventuell unter Zusatz von Wasser, umkrystallisirt und bildet glänzende, fast weisse Blättchen vom Schmp. 266—268°, die von Natronlauge leicht aufgenommen, von Säuren dagegen nicht angegriffen werden. Die Analyse ergab 15.9 pCt. N, ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ 15.73 pCt. Die Annahme, dass die Verbindung ein Süssstoff sein werde, hat sich nicht bewährt. Sie ist vielmehr völlig geschmacklos. Möglicherweise ist ihre Unlöslichkeit hieran schuld. Vielleicht kommt ihr aber die Lactimformel



zu, welcher die Analogie mit der offenen Harnstoffkette abgibt.

Das Aethenyläthoxyphenylendiamin oder μ -Methyläthoxybenzimidazol wurde nicht durch Reduction von Nitrophenacetin dargestellt, weil bei dieser Operation verschiedene Substanzen entstehen können. Man erhitzte 3 g Amidophenetidin mit 12 g Eisessig und 3 g geschmolzenem Natriumacetat unter Zusatz von einigen Tropfen Acetanhydrid 1—2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Das tief blau gefärbte Reactionsproduct wird mit ca. 150 g Wasser verdünnt und bleibt ca. 1 Stunde ruhig stehen. Währenddessen scheidet sich der Farbstoff in blauen Flocken unlöslich ab. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt und ausgeäthert. Krystallisirt

¹⁾ Dissertation Basel 1888.

²⁾ Arch. d. Pharm. 220, 466.

man den schnell erstarrenden Aetherrückstand aus Essigester und Petroläther um, so erhält man öfters geringe Mengen feiner weisser Nadeln, welche viel schwerer löslich sind, als die Hauptmenge. Sie bilden das Diacetylamidophenetidin vom Schmp. 188° (sfr. Autenrieth und Hinsberg, l. c.), welches der Anwendung von zu viel Acetanhydrid seine Entstehung verdankt. Es wird am zweckmässigsten dadurch entfernt, dass man die Rohbase wenige Minuten zum Sieden erhitzt. Unter deutlicher Abspaltung von Essigsäure geht das Diacetat dann in das Amidin über. Ausbeute quantitativ. Die Verbindung enthält jetzt noch gewisse Mengen schmieriger Beimengungen. Beim Zusammenreiben mit wenig Aether bleibt die Base zum grössten Theil als gelblichweisses Pulver ungelöst, während die Verunreinigungen mit brauner Farbe in Lösung gehen. Obschon das Methyläthoxybenzimidazol selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich ist, krystallisirt man es am besten aus diesem Lösungsmittel um, wenn man es absolut weiss erhalten will. Schmp. 149—150°. Von kaltem Wasser und heissem Petroläther wird es kaum, von heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Aceton, Chloroform und verdünnten Säuren leicht, von Alkohol sehr leicht aufgenommen. In überschmolzenem Zustand ist es in Aether viel leichter, als in krystallisirter Form löslich. Das Chlorhydrat, aus der Benzollösung des Amidins durch gasförmige Salzsäure ausgefällt, bildet ein weisses Pulver, in Wasser spielend löslich, von bitterem Geschmack. Die Analyse des Amidins ergab 16.4 pCt. N, ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$ 15.9 pCt.

Der Farbstoff, welcher bei der Darstellung der Base als Nebenproduct entsteht, bildet grünblaue Flocken, die getrocknet metallisch grün aussehen. Sie lösen sich schön rothviolett mit brauner Fluorescenz in Alkohol. Diese Lösung wird bei Zusatz von Wasser rein blau. Mit gleicher prachtvoller Färbung wird die Verbindung, die gelegentlich genauer untersucht werden soll, von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen.

Das Amidin zeigt die typischen Eigenschaften der Benzimidazole. Es ist sehr beständig, kann ohne Zersetzung destillirt werden und giebt beim Erhitzen mit etwa der gleichen Menge Phtalsäureanhydrid in glatter Reaction ein gelbes Phtalon. Letzteres ist in Alkohol und Chloroform äusserst schwer löslich, etwas leichter in Eisessig. Aus Anilin, in dem es sich ca. 1:20 löst, krystallisirt es in schönen glänzenden Blättern, die mit Alkohol ausgewaschen, nach dem Trocknen eine goldglänzende, zusammenhängende Masse bilden und sich beim Erhitzen bräunen, ohne bis 300° zu schmelzen. Im Gegensatz zu dem Chinophtalon ist die Verbindung trotz ihrer Färbung kein Farbstoff.

Erhitzt man 3 g des Benzimidazols mit 2.4 g Jodmethyl und 5 g Methylalkohol einige Stunden im Schiessrohr auf 100°, so findet

eine glatte Methylierung der Base statt. Das Jodhydrat des Methyläthoxybenzimidazols,



krystallisiert in Büscheln langer Nadeln aus, die in Wasser mässig löslich sind. Das mit Natronlauge in Freiheit gesetzte Methylderivat ist ein öliger Niederschlag, der bald zu feinen Nadelchen erstarrt und aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen, feinen Nadeln auskrystallisiert. Schmp. 102°. Geschmack etwas bitter. N = 14.7 pCt., ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ 14.73 pCt. Das Pikrat der Base ist ein rein gelber, in heissem Alkohol äusserst schwer löslicher Niederschlag vom Schmp. 222°. Die entsprechende, analog gewonnene Aethylverbindung bildet gleichfalls ein krystallisiertes Jodhydrat, konnte aber nicht in krystallisierter Form erhalten werden.

Das Chlorhydrat des Aethoxybenzimidazols war in einer Menge von 0.5 g für Kaninchen ungiftig und zeigte keine anästhesirenden Eigenschaften. Die genauere pharmakologische Untersuchung wurde mit bekannter Liebeshwürdigkeit von den Farbwerken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld vorgenommen. Sie theilten mir darüber im Januar d. J. freundlichst mit:

»Das Amidin war auf die Körpertemperatur ohne jeglichen Einfluss. In mehreren Versuchen wurde sogar eine leichte Tendenz zur Erhöhung der Körpertemperatur constatirt, jedoch war diese keineswegs so ausgeprägt, wie man sie nach Injection von salzsaurem β -Tetrahydronaphthylamin manchmal beobachten kann. Auf das Blut wirkte Ihre Verbindung allerdings nicht verändernd und war auch an Kaltblütern nicht so giftig wie salzsaures Phenetidin. Bedenklich war dagegen, dass am Frosch die Lähmungserscheinungen im Gebiete der Athmungsinnervation eher und intensiver auftraten, als die Lähmungserscheinungen am übrigen Centralnervensystem. Krämpfe wurden überhaupt nicht beobachtet, dagegen stellte sich, als die Lähmung des Centralnervensystems bereits complett geworden, dieser direct nachfolgend auch noch Lähmung der Herzthätigkeit ein. Im Vergleich zu anderen verwandten Substanzen hätte die Dosis von 25 mg des salzsauren Salzes, zumal die Vergiftungserscheinungen anfangs keineswegs intensiv waren, eine Wiederholung erwarten lassen dürfen. Für die Anwendung am Menschen ist aber eine Substanz, die mit Lähmung der Athemthätigkeit beginnt, durchaus unzulässig.«

Die Wirkungslosigkeit der Substanz ist in mehrfacher Beziehung von Wichtigkeit. Zunächst zeigt sich, dass die durch unsere Formeln zum Ausdruck gebrachte Analogie mit den Täuber'schen Amidinen (Holocainen), welche eine offene Kette haben, durch das Experiment keine Stütze findet. Die Ringbildung hat den Charakter der Verbindung völlig verändert. Und es ist wahrscheinlich, dass gerade die Stabilität, welche die Folge des Ringschlusses ist, zum Verlust der

anästhesirenden Eigenschaften geführt hat. Aber das Benzimidazol ist auch kein Antipyreticum! Und das ist noch auffallender! Denn es ist, wie ein Blick auf die Formelbilder



lehrt, ein ganz naher Verwandter des Aethoxychinaldins, zu dem es in demselben Verhältnisse steht wie das Pyrrol zum Benzol. Da die Beständigkeit beider Ringsysteme nahezu die gleiche ist — sie ist sogar beim Chinaldin grösser, als beim Benzimidazol —, so kann diese Eigenschaft nicht herangezogen werden, um das gänzliche Fehlen der antipyretischen Function, welche in der Chinolgruppe so ausgeprägt ist, bei dem Amidin zu erklären. Letzteres darf schliesslich auch als Derivat des Phenacetins, nämlich als inneres Anhydrid des *o*-Amidophenacetins, aufgefasst werden. Doch ist diese Beziehung zu einem unserer besten Antipyretica durch die Ringbildung zu sehr verdeckt worden, als dass ein aprioristischer Schluss auf physiologische Gemeinsamkeit gerechtfertigt wäre.

Um noch ein anderes Derivat des Amidophenetidins kennen zu lernen, wurden 3 g der Base mit 10 g Isovaleriansäure 3 Stunden gekocht. Die dicke, tief blaue Flüssigkeit wurde nach Zusatz genügender Menge Alkalilauge ausgeäthert. Der Farbstoff fällt aus der ätherischen Lösung in braunen Flocken aus. Zur weiteren Reinigung wurde die ätherische Lösung des Isobutyryl-äthoxybenzimidazols,



concentrirt und mit etwas Petroläther versetzt. Das klare, von den Schmierern abgessene Filtrat erstarrte schnell zu einem Krystallbrei, der schliesslich aus Benzol-Petroläther umkrystallisirt wurde. Die Base, über deren Constitution kein Zweifel möglich ist, ist in Aceton, Alkohol, Essigester, Schwefelkohlenstoff etc. sehr leicht löslich, in Petroläther und Wasser nur spurenweise. Sie schmilzt bei 135—136°, liefert ein Pikrat und reagirt leicht mit Jodalkylen.

Berlin, Laboratorium von G. Burkhard.

350. H. Pauly: Notiz über cyclische Acetonbasen.

(Eingegangen am 7. August.)

Homologe des Triacetonamins erhält man bekanntlich nach den von Heintz¹⁾ und E. Fischer²⁾ ausgearbeiteten Methoden durch Kochen von saurem Diacetonaminosalat mit Aldehyden. Diese Reaction ist, wie die Versuche von Antrick³⁾ gezeigt haben, einer ausgedehnten Anwendung fähig.

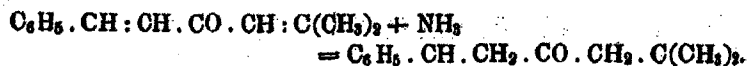
Das Triacetonamin selbst lässt sich zwar in analoger Weise durch Kochen von Diacetonaminosalat mit Aceton gewinnen, doch eignet sich zu einer praktischen Darstellung nur die elegante Methode von Guareschi⁴⁾: Verrühren von Phoron mit wässrigem Ammoniak. Hierbei erfolgt der Ringchluss zum γ -Piperidon dadurch, dass sich das Ammoniak an die beiden ungesättigten Bindungen in dem Diglyfketon anlagert nach dem Schema:



Letztere Reaction scheint für die Darstellung cyclischer Acetonbasen ebenfalls von allgemeinerem Werthe zu sein. Denn auch das von Claisen⁵⁾ beschriebene Benzalmesityloxyd,



geht beim Verrühren mit wässrigem Ammoniak glatt in Benzaldiacetonamin über:



NH

Das Ende der Einwirkung erkennt man nicht, wie bei der Darstellung des Triacetonamins, daran, dass alles Keton in Lösung geht, sondern daran, dass das in Wasser schwerlösliche Reactionsproduct zu festen Massen erstarrt.

Aus dem gleichfalls leicht zugänglichen Dibenzalaceton konnte bisher ein Piperidon nicht erhalten werden.

Basel, Prof. Nietzki's Laboratorium für organische Chemie.

¹⁾ Ann. d. Chem. 178, 326; 189, 214; 191, 122.

²⁾ Diese Berichte 17, 1793.

³⁾ Ann. d. Chem. 227, 365-383.

⁴⁾ Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino 1894; diese Berichte 28, R. 160.

⁵⁾ Diese Berichte 14, 351.

351. A. Hegershoff: Beobachtungen bei der Darstellung aromatischer Thioharnstoffe.

(Mittheilung aus dem agr.-chem. Institut der Universität Göttingen.)

(KINGEGANGEN AM 5. AUGUST.)

Bei der Darstellung aromatischer Thioharnstoffe nach der von A. W. Hofmann¹⁾ beim Anilin entdeckten Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Amin ist bekanntlich in den meisten Fällen der Reaktionsverlauf ein sehr langsamer. Um Diphenylthioharnstoff darzustellen, ist es nöthig, das Gemisch von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol 12 Stunden lang im Wasserbade zu erhitzen. Bei einigen Aminen ist ein schnellerer Reaktionsverlauf beobachtet worden, die meisten geben aber erst nach tagelangem Erhitzen genügende Ausbeuten von Thioharnstoff.

Dennstedt²⁾ fand z. B., dass bei der Darstellung des von Otto³⁾ zuerst erhaltenen *p*-Dibromdiphenylthioharnstoffe aus *p*-Bromanilin in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff die Reaction nach acht-tägigem Erhitzen noch nicht vollendet war. Erst durch Zusatz von Natronlauge liess sich der Thioharnstoff in kürzerer Zeit gewinnen. Diesen Zusatz von Natriumhydroxyd hatte schon Weith⁴⁾ beim Sulfoearbanilid angewandt. Doch ist die Ausbeute nach dieser Methode nicht befriedigend, man erhält nur 60—70 pCt. der Theorie⁵⁾.

Als vor einiger Zeit im hiesigen agr.-chem. Institut Sulfoearbanilid nach der älteren Methode hergestellt wurde, bemerkte ich, dass schon nach etwa 2 Stunden langem Erhitzen sich merkliche Mengen des Thioharnstoffes abgeschieden hatten. Nach 2—3 Stunden weiteren Erhitzens war die Reaction schon beendet. Eine fast quantitative Ausbeute des Thioharnstoffes wurde erhalten. Bei Wiederholung fand ich jedoch ein anderes Resultat. Das Gemisch von Schwefelkohlenstoff, Anilin und Alkohol gab nach 17 Stunden langem Erhitzen kaum die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Zufällig war beim zweiten Versuche Schwefelkohlenstoff, welcher durch Schütteln mit Quecksilber gereinigt worden war, beim ersten Versuch hingegen roher Schwefelkohlenstoff verwendet worden. Letzterer hatte sich durch längeres Stehen an einem hellen Orte gelb gefärbt und braune Flocken abgeschieden.

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 57, 266.

²⁾ Dennstedt, diese Berichte 13, 230.

³⁾ Otto, diese Berichte 2, 409.

⁴⁾ Weith, diese Berichte 6, 967.

⁵⁾ Gattermann, Praxis des organ. Chemikers. 2. Aufl., S. 185.

In Gmelin-Kraut's Handbuch¹⁾ findet man die Angabe, dass durch die Zersetzung, die der Schwefelkohlenstoff durch die Einwirkung des Lichtes erfährt, Schwefel in Lösung gehen soll. Es lag also nahe, einmal festzustellen, ob der Schwefel oder ein anderes Zersetzungsproduct die Ursache der Reactionsbeschleunigung bei der Darstellung von Thiocarbanilid war.

Schon ein Versuch im Reagenzglase war ausschlaggebend. Erhitzt man Anilin mit reinem Schwefelkohlenstoff und Alkohol, so entweicht fast kein Schwefelwasserstoff. Bleipapier wird kaum verändert. Fügt man dann aber gepulverten Stängenschwefel hinzu, so entsteht eine heftige Schwefelwasserstoff-Entwicklung.

Ich konnte durch einstündiges Erhitzen von Anilin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol unter Zusatz von etwa 10 pCt. Schwefel Diphenylthioharnstoff in quantitativer Menge erhalten.

Da letzterer in Schwefelkohlenstoff so gut wie unlöslich ist, lässt er sich durch Waschen mit demselben von Schwefel befreien und direct ohne weiteres Umkrystallisiren in tadelloser Reinheit gewinnen.

Andere Amine reagiren bei Gegenwart von Schwefel gleichfalls sehr lebhaft mit Schwefelkohlenstoff. Ich erhielt z. B. auf diese Weise den oben erwähnten Thioharnstoff des *p*-Bromanilins durch 2–3-stündiges Erhitzen.

o- und *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin, *p*-Amidophenol, α - und β -Naphthylamin konnten durch 1–2 Stunden langes Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Alkohol im Wasserbade quantitativ in die betreffenden Thioharnstoffe verwandelt werden.

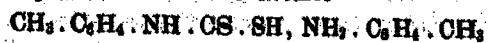
Zwischenproduct der Reaction.

Als ich bei der Darstellung des von Sell²⁾ zuerst beschriebenen *p*-Ditolythioharnstoffes zum Gemisch von *p*-Toluidin und Schwefelkohlenstoff Schwefel hinzufügte, färbte sich die Mischung gelb und erstarrte nach wenigen Augenblicken unter Erwärmung zu einem dicken Krystallbrei. Gleichzeitig begann eine Schwefelwasserstoff-Entwicklung, welche beim Erwärmen sehr heftig wurde. Durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, in welchem der ausgeschiedene Körper unlöslich war, liess er sich einigermaßen rein erhalten. Er bestand aus weichen, seidenähnlichen, farblosen, schuppigen Krystallen, die bei 54° unter Zersetzung schmolzen. Schon in der Kälte wird er

¹⁾ Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie. 6. Aufl., I. Bd., 2. Abth., S. 224.

²⁾ Sell, Ann. d. Chem. 126, 160.

von Alkohol unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Umkrystallisieren des Körpers war der grossen Zeretzlichkeit halber nicht möglich. Bei längerem Liegen an der Luft geht er allmählich in den *p*-Ditolylthioharnstoff unter Entweichen von Schwefelwasserstoff und gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel über. Es liess sich vermuthen, dass dieses Product das noch unbekannte *p*-tolylidithiocarbaminsäure *p*-Toluidin von der Formel



war.

Die Analysen bestätigten diese Vermuthung.

Ber. C 62.07, H 6.2, N 9.65, S 22.07.

Gef. » 61.76, » 6.18, » 9.42, » 22.05.

Derartige dithiocarbaminsäure Salze sind in der aliphatischen Reihe bekanntlich die Einwirkungs-Producte von Schwefelkohlenstoff auf die betreffenden Amine. In der aromatischen Reihe bilden dieselben jedoch eine Ausnahme.

So erhielt ich z. B. das *p*-phenyldithiocarbaminsäure *p*-Phenetidin¹⁾ aus *p*-Phenetidin und Schwefelkohlenstoff. Dieses ist in der Kälte für einige Stunden beständig und riecht frisch bereitet nicht nach Schwefelwasserstoff. Auf Zusatz von Schwefel treten hierbei genau dieselben Erscheinungen auf, die beim Additionsproduct von Schwefelkohlenstoff und *p*-Toluidin beobachtet wurden. Setzt man nämlich der weissen voluminösen Fällung, welche beim Zusammengiessen von *p*-Phenetidin und Schwefelkohlenstoff in Aether entsteht, Schwefel hinzu, so tritt sofort Gelbfärbung und eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf.

Mit aliphatischen dithiocarbaminsäuren Salzen, die bekanntlich zur Ueberführung in die Thioharnstoffe²⁾ einer Erhitzung mit Alkohol auf 110—120° bedürfen, scheint der Schwefel gleichfalls einen Reactionsverlauf in kürzerer Zeit und bei niedrigerer Temperatur zu bewirken. In der That wird das frisch gefällte, weisse, äthyldithiocarbaminsäure Aethylamin durch Schwefel gelb gefärbt und zersetzt sich schon in der Kälte unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung, während es sonst verhältnissmässig beständig ist.

Versuch, die Wirkung des Schwefels zu erklären.

Es ist nicht leicht, diese eigenthümliche Wirkung, welche der Schwefel hervorruft, zu erklären. Man könnte wohl annehmen, dass durch eine Spur Schwefelwasserstoff die Reaction eingeleitet würde. Intermediär konnte vielleicht die hypothetische Trithiokohlensäure oder ein ähnliches Product entstehen, welches mit Anilin resp. anderen

¹⁾ Hegershoff, Diss. Heidelberg 1894, S. 39.

²⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte 1, 26.

Aminen sofort wieder Schwefelwasserstoff unter Bildung des Thioharnstoffes frei machte etc. Dann müsste man aber durch Erhitzen von einem mit Schwefelwasserstoff gesättigten Gemisch von Amin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol den gleichen, wenn nicht einen besseren Erfolg wie mit Schwefel erzielen. Ein solches Gemisch giebt aber erst nach etwa 6 Stunden langem Erhitzen eine befriedigende Ausbeute des Thioharnstoffes. Hier ist diese geringe Reactions-Beschleunigung vielmehr darauf zurückzuführen, dass der Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung des gewöhnlichen Anilins, welches in den meisten Fällen durch Oxydationsproducte gefärbt ist, oxydirt wird und dabei freien Schwefel abscheidet, welcher dann die wirkliche Ursache der Reactions-Beschleunigung ist. Dass eine solche Oxydation des Schwefelwasserstoffes grosse Wahrscheinlichkeit besitzt, zeigt die Thatsache, dass das Gemisch von Anilin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol beim Einleiten von Schwefelwasserstoff heller wird.

Ein intermediäres Product wie die Trithiokohlensäure ist demnach wohl ausgeschlossen; denn wie aus dem soeben beschriebenen Versuche ersichtlich, ist zweifellos der Schwefel und nicht der Schwefelwasserstoff die Ursache des Eintretens der Reaction.

Es drängt sich nun leicht die Frage auf, ob reiner Schwefelkohlenstoff im Stande ist, mit Aminen unter Bildung von Thioharnstoffen zu reagiren.

Diese Frage lässt sich nicht direct beantworten, da der Schwefelkohlenstoff, wie längst bekannt, schon durch die Einwirkung des Lichtes zersetzt wird und Schwefel abscheidet. Lässt man reinen Schwefelkohlenstoff einige Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt stehen, so lassen sich durch Schütteln mit Quecksilber schon merkliche Mengen Schwefel nachweisen. Beim Stehen an einem dunklen Orte hält sich dagegen der Schwefelkohlenstoff längere Zeit unzersetzt.

Man müsste also, um auf die Reaction von Schwefelkohlenstoff auf Amine zurückzukommen, an einem hellen Orte in kürzerer Zeit den Thioharnstoff gewinnen können, als an einem dunkleren Orte.

Entsprechende Versuche wurden mit Anilin angestellt und ergaben, dass bei Anwendung von reinem Schwefelkohlenstoff die Reaction bei Tageslicht schon in 12 Stunden, in der Dunkelheit jedoch erst nach drei Tagen beendet war.

In beiden Fällen liess sich freier Schwefel als Reactionsproduct, wenn auch in geringer Menge, nachweisen.

Demnach wäre wohl endgültig nachgewiesen, dass eine Thioharnstoffbildung aus Schwefelkohlenstoff und Amin sich nur bei Gegenwart von Schwefel vollzieht. Entsteht, wie bei einigen aromatischen Aminen gefunden wurde, zuerst ein dithiocarbaminsaures Salz, so be-

wirkt erst der Schwefel eine Schwefelwasserstoff-Entwicklung resp. die Ueberführung in den Thiobarnstoff.

Auch bei den aliphatischen Aminen scheint, wie beim Methylamin gefunden wurde, dieses der Fall zu sein.

Die geringe Menge Schwefel, die zur Thiobarnstoff-Bildung notwendig ist, lässt schliessen, dass vielleicht zuerst ein Additionsproduct entsteht, welches sofort wieder Schwefel unter gleichzeitiger Schwefelwasserstoff-Abspaltung frei macht etc. Es scheint also eine sogenannte katalytische Wirkung vorzuliegen.

Ich halte diese Arbeit noch nicht für abgeschlossen, sondern werde dieselbe nach den verschiedensten Richtungen hin fortsetzen.

352. Ed. Lippmann und F. Fleissner: Ueber die Ketone des Anthracens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 10. August)

Wenn zwei Benzolkerne durch zwei Methingruppen zu einem neuen sechsgliedrigen Ring gebunden werden: so erhalten wir die für das Anthracenmolekül charakteristische Structurformel. Wird dann ein Wasserstoffatom durch einen Säurerest substituirt, so sind bekanntlich drei Isomere denkbar, je nachdem sich die entsprechende CH-Gruppe, in welcher der Ersatz des Wasserstoffs stattgefunden, in der α , β , γ -Stellung befindet. Unsere Arbeit soll die Kenntniss solcher Ketone anbahnen, um dann die Isomeriefrage weiter studiren zu können.

Wir benützten die bekannte Methode von Friedel und Craft zur Darstellung der Ketone, indem wir, einer Angabe von Elbs¹⁾ folgend, die theoretisch erforderliche Menge Chloraluminium, welches nach Gattermann bereitet war, in einer Lösung des Anthracens in viel Schwefelkohlenstoff suspendirten. Nachdem der Kolben mit einem Kühler verbunden war, wurde die entsprechende Menge Chlorbenzoyl langsam eingetragen, oder besser mittels Scheidetrichter zu tropfen gelassen. Es entweicht bald Salzsäure, deren Menge beim nachträglichen Erhitzen auf dem Wasserbade erheblich zunimmt. Die Farbe des nach der Destillation zurückgebliebenen Kolbeninhalts war schwarz. Derselbe wurde zunächst mit feuchter Luft, dann durch Wasser zersetzt. Man erhält so ein schmieriges, schwarzbrannes Product, welches zunächst mit Wasser gewaschen, dann an der Luft getrocknet wurde. Dasselbe erwies sich in Alkohol, Benzol, Chloro-

¹⁾ Synthetische Darstellungsmethoden von Kohlenstoffverbindungen II, 142.

form sehr schwer löslich, nur aus viel siedendem Xylol konnte es gereinigt werden. Wir extrahirten dasselbe im Soxhlet-Apparat mit Alkohol, wobei eine harzartige, rothbraune Substanz in Lösung geht, während der in der Papierhülle befindliche Rückstand wiederholt aus Xylol umkrystallirt wurde, da derselbe von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird.

Wir erhielten gelbe, auch braune Nadeln, die über 300° schmelzen, von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst werden, die bei Zusatz von Wasser jedoch verschwindet.

0.1545 g Sbst.: 0.4927 g CO_2 , 0.0706 g H_2O .

0.1526 g Sbst.: 0.4880 g CO_2 , 0.0690 g H_2O .

0.1544 g Sbst.: 0.4915 g CO_2 , 0.0705 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Ber. C 87.04, H 4.66.

Gef. » 86.97, 87.21, 86.81, » 5.07, 5.02, 5.07.

Obgleich nur ein Mol.-Gew. Benzoylchlorid abgewogen wurde, hatte sich, wie die Analyse zeigt, doch ein Dibenzoylanthracen gebildet! Dieses Resultat findet nur dann eine befriedigende Erklärung, wenn man annimmt, dass das Rohproduct unverändertes Anthracen enthält, dessen Nachweis, bei Gegenwart von Harzen und Schmieren, auf Schwierigkeiten stößt.

Was die oben erwähnte alkoholische Lösung betrifft, so enthält diese, neben den schon erwähnten Verunreinigungen, eine kleine Menge Benzoylanthracen, zu dessen rationeller Gewinnung folgendes Verfahren führt:

50 g Anthracen wurden in 750 ccm Schwefelkohlenstoff suspendirt, 40 g Benzoylchlorid zugesetzt und 80 g frisch bereitetes Aluminiumchlorid langsam innerhalb 3–4 Stunden zugesetzt. Nach jedesmaligem Zusatz wird der Kolben tüchtig durchgeschüttelt. Wenn der Kolbeninhalt 12 Stunden gestanden hat, wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der erstere in eine Porzellanschale überführt. Beim Stehen an feuchter Luft geht rasch die schwarze Farbe des Rückstands in Gelb über. Man zertheilt denselben und trägt das Pulver langsam in Wasser ein, fügt concentrirte Salzsäure zu und saugt mit der Wasserpumpe den hellgelben Niederschlag ab. Derselbe wird, nachdem er auf Porzellanplatten vollkommen getrocknet ist, mit Alkohol im Soxhlet-Extractionsapparat extrahirt. Nach längerer Zeit scheiden sich braunrothe Nadeln aus, welche als Benzoylanthracen oder Anthraphenon angesehen werden müssen, während der in der Papierhülle zurückgebliebene Rückstand unreines Dibenzoylanthracen vorstellt, welches aus Xylol, wie oben erwähnt, gereinigt werden kann. Da die erstere Verbindung sehr schwer von Weingeist aufgenommen wird, so ist es vortheilhafter, dieselbe aus wenig heissem Benzol umzukrystallisiren. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation erhält man hellgelbe Nadeln, während die Mutterlauge braun gefärbt erscheint. Wir er-

hielten 26 g oder 50 pCt. des angewandten Anthracens als Anthraphenon. Dasselbe krystallisiert in bei 135–140° schmelzenden, kleinen Nadeln: Da ihr Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, so ist es möglich, dass hier eine geringe Verunreinigung mit Anthracen vorliegt. Um diese zu entfernen, wurde das Keton schliesslich aus Essigester umkrystallisiert. Die jetzt erhaltene Verbindung zeigt dasselbe Aussehen, schmilzt aber scharf bei 188° und gab bei der Elementaranalyse die gewünschten Resultate:

0.1601 g Sbst.: 0.5241 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

0.1416 g Sbst.: 0.4645 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₁₄H₉.CO.C₆H₅. Ber. C 89.36, H 4.96.

Gef. » 89.27, 89.46, » 5.22, 5.17.

Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine charakteristisch blaugrüne Färbung, die gegen Wasser unbeständig ist.

Was die Hydrirung des Anthraphenons betrifft, so wurden die hierauf bezüglichen Versuche mit Natrium und viel Amylalkohol ausgeführt. Das neue Product erscheint löslich in Amylalkohol. Letzterer wird durch Destillation mit Wasserdämpfen von ersterem getrennt. Die bisher ausgeführten Analysen zeigten, dass die gewünschte Verbindung durch eine kohlenstoffreichere, vielleicht Anthracen, verunreinigt sei.

Weitere Versuche, die hiermit vorbehalten werden, sollen aufklären, ob hier ein Carbinol, C₁₄H₉.CH(OH).C₆H₅, oder ein Pinakon, (C₁₄H₉)₂C(OH).C(OH)(C₆H₅), entsteht.

353. M. Scholtz: Sterische Hinderung chemischer Reactionen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. August.)

Die früheren Versuche¹⁾ über die Einwirkung von Dibromiden auf Amine haben gezeigt, dass 1.4-Dibromide mit primären aromatischen Aminen unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes reagiren, wenn die Aminogruppe keinen Orthosubstituenten besitzt; dass die Ringbildung aber ausbleibt, wenn ein Orthosubstituent vorhanden ist, was dann zur Bildung von Derivaten von 1.4-Diaminverbindungen führt. Da die Neigung zur Bildung von viergliedrigen Stickstoff-Kohlenstoff-Ringen eine bei weitem geringere ist, als zur Bildung fünfgliedriger Ringsysteme, so war bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf primäre aromatische Basen nicht ein so eindeutiger Verlauf der Reaction zu erwarten, wie er sich bei 1.4-Dibromiden hatte

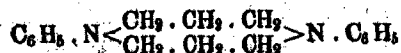
¹⁾ Diese Berichte 31, 414, 627, 1154, 1707; 32, 848.

beobachten lassen; immerhin ist es gelungen, auch hier den Einfluss eines zur Aminogruppe orthoständigen Substituenten mit Sicherheit festzustellen.

Die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Anilin ist schon früher von Hanssen¹⁾ untersucht worden, welcher hierbei zum Diphenyl-trimethylen-diamin, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$, gelangte.

Es war indessen zu vermuthen, dass sich neben dieser Verbindung auch das *N*-Phenyl-Trimethylenimin, $CH_3 \cdot \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle \cdot N \cdot C_6H_5$, bilden würde. In der That gelang es, diese Verbindung aus dem bei der Destillation des Diphenyl-trimethylen-diamins im Vacuum erhaltenen Vorlauf zu isoliren, die Menge derselben tritt aber gegen das Diphenyl-trimethylen-diamin sehr zurück. Die letztere Verbindung bildet stets das Hauptproduct der Reaction, in welchen Mengenverhältnissen auch die beiden Reagentien auf einander einwirken mögen.

Ebenso wie ein Molekül Trimethylenbromid auf ein Molekül Anilin unter Bildung von *N*-Phenyl-trimethylenimin einwirkt, könnte auch eine Verbindung von dem doppelten Molekulargewicht entstehen, indem je zwei Moleküle der beiden Substanzen mit einander in Reaction treten, was dann zur Bildung der Verbindung:



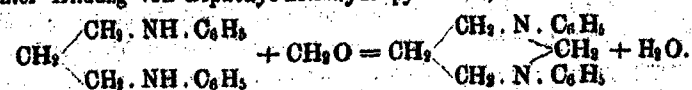
führen würde, welche das Diphenylderivat des soeben von Howard und Marekwald²⁾ beschriebenen Bistrimethylen-diamins darstellt. Die Entstehung dieser Verbindung ist zweifellos, jedoch ergibt sich aus den Analysen, dass sie noch nicht in reinem Zustande vorlag. Ich erhielt sie bei der Vacuumdestillation, nachdem das Diphenyl-trimethylen-diamin übergegangen war, als ein sehr hoch siedendes, nur schwach gefärbtes, dickes Oel, welches bei Eiskühlung fest wurde, ohne aber Neigung zur Krystallisation zu zeigen. Zur Reindarstellung der Verbindung bedarf es noch weiterer Versuche.

Anders ist das Resultat der Einwirkung von ortho-Toluidin auf Trimethylenbromide. Hier gelang es in keiner Weise, *N*-Tolyl-Trimethylenimin, $CH_3 \cdot \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle \cdot N \cdot C_6H_4$, zu isoliren; ebenso hinterblieb

bei der Vacuumdestillation des entstandenen Ditolyl-trimethylen-diamins kein hochsiedender Rückstand, der darauf schliessen liesse, dass auch hier ein Derivat des Bistrimethylen-diamins entstanden ist. Es ist also die sterische Wirkung des Orthosubstituenten deutlich zu erkennen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 781. ²⁾ Diese Berichte 32, 2038.

Das Diphenyl-trimethylendiamin ist ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von sauerstofffreien Derivaten des Hexahydropyrimidins. So reagiert dasselbe sehr leicht mit Formaldehyd unter Bildung von Diphenyl-hexahydropyrimidin,



Das Eintreten dieser Reaction war insofern überraschend, als O. A. Bischoff bei seinen »Studien über Verkettungen« die Beobachtung gemacht hat, dass Di-para-Tolyl-Trimethylendiamin,

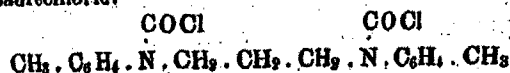


mit Formaldehyd nicht reagiert, was ihn zu der Vermuthung veranlasste, dass, da die zahlreichen, bisher bekannten Abkömmlinge des Sechsringes, $\text{C} \begin{array}{l} \text{C-N} \\ \text{C-N} \end{array} \text{C}$, entweder doppelte Bindungen oder zwischen den beiden Stickstoffatomen eine Carbonylgruppe enthalten, diese beiden Factoren räumlich günstigere Verhältnisse für die Richtungen der Stickstoffvalenzen zum Ringschluss bieten¹⁾. Der leichte Eintritt der Reaction beim Diphenyl-trimethylendiamin im Gegensatz zum Ausbleiben desselben beim Di-para-tolyl-trimethylendiamin ist indessen durch sterische Gründe kaum zu erklären. Auch mir gelang es nicht, trotz mehrfachen Wechsels der Versuchsbedingungen, die Condensation herbeizuführen.

Mit Carbonylchlorid reagiert das Di-para-tolyl-trimethylendiamin ebenfalls nicht unter Ringschliessung, was hier zu einem Harnstoffderivat:



führen würde, sondern es entsteht das Di-para-tolyl-trimethylen-dicarbaminsäurechlorid:



während auch bei dieser Reaction beim Diphenyl-trimethylendiamin die Ringbildung eintritt²⁾.

Auch das Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin reagiert nicht mit Formaldehyd, was sich hier sehr wohl durch den hindernden Einfluss des Orthosubstituenten erklären liesse; doch zeigt das Verhalten der Paraverblindung, dass die Ursache des Ausbleibens der Reaction anderer Natur sein muss.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3257.

²⁾ Diese Berichte 20, 781.

Experimenteller Theil.

Diphenyl-trimethyldiamin,
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

A. Hanssen beschreibt das Diphenyl-trimethyldiamin als ein dickes, nicht erstarrendes Oel von brauner Farbe, welches sich im Vacuum nicht destilliren lasse, sondern Zersetzung erleide. Demgemäss konnte er es nicht in reinem Zustande darstellen und benutzte daher zu seiner Charakterisirung die Dinitrosoverbindung. Ich fand hingegen, dass es unter einem Druck von 16 mm zwischen 280 und 285° unzersetzt übergeht. Es stellt dann ein gelbes, dickflüssiges Oel dar.

$C_{15}H_{15}N_2$. Ber. C 79.6, H 7.9, N 12.4.

Gef. » 79.4, » 8.3, » 12.5.

Die Base verbindet sich sowohl mit ein wie mit zwei Aequivalenten Säure. Das schwefelsaure Salz, welches den schon von Hanssen angegebenen Schmp. 156° besitzt, ist nach der Formel $C_{15}H_{15}N_2 \cdot H_2SO_4$ zusammengesetzt.

Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Diese Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung öligler Tröpfchen, welche sich beim Erkalten wieder lösen. Auch in heissem Alkohol löst es sich leicht, um sich beim Erkalten in langen Nadeln abzuscheiden.

$C_{15}H_{15}N_2 \cdot H_2SO_4$. Ber. SO₄ 29.6. Gef. SO₄ 29.5.

Gegen Salzsäure hingegen verhält sich die Verbindung wie eine einsäurige Base. Löst man dieselbe in wenig Alkohol, giebt etwas Salzsäure und Aether bis zur starken Trübung hinzu, so scheidet sich das Salz allmählich in Nadeln vom Schmp. 145° ab.

$C_{15}H_{15}N_2 \cdot HCl$. Ber. Cl 18.5. Gef. Cl 18.3.

Dem entsprechend ist das Platinsalz zusammengesetzt. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so entsteht zunächst eine Trübung und nach einigen Minuten beginnt an der Gefässwandung die Ausscheidung rosettenförmig zusammenstehender Nadeln. Dieselben schmelzen bei 202°.

$(C_{15}H_{15}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.6. Gef. Pt 22.6.

N-Phenyl-trimethylenimin, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > N \cdot C_6H_5$.

Der bei der Destillation des Diphenyl-trimethyldiamins gewonnene Vorlauf wurde wiederholt im Vacuum fractionirt, wobei schliesslich ein unter 16 mm Druck bei 130—132° übergehender Antheil isolirt wurde, welcher das *N*-Phenyl-trimethylenimin darstellt. Die Verbindung lässt sich auch unter gewöhnlichem Druck destilliren und siedet dann zwischen 242—245°. Sie stellt ein farbloses, dünnflüssiges Oel dar.

$C_9H_{11}N$. Ber. C 81.2, H 8.2, N 10.5.

Gef. » 81.0, » 8.5, » 10.6.

Das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktniedrigungsmethode entsprach vollkommen der Formel $C_9H_{11}N$. Die Bestimmung wurde in Benzollösung ausgeführt und ergab bei zwei Versuchen 129 und 134, während das Molekulargewicht der Verbindung $C_9H_{11}N$ 133 beträgt.

Das *N*-Phenyltrimethylenimin liefert ein in Alkohol leicht lösliches Pikrinsäuresalz. Beim Zusammengießen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung findet keine Fällung statt; giebt man aber die reine Base zu kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung, so löst sie sich zunächst auf und erst nach einiger Zeit beginnt das Salz sich in Nadeln abzuscheiden.

$C_9H_{11}N \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. C 49.7, H 3.8, N 15.4.

Gef. » 49.9, » 4.0, » 15.2.

Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin,



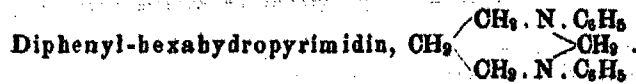
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g Trimethylenbromid (1 Mol.) und 107 g ortho-Toluidin (4 Mol.) in alkoholischer Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, sodann der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Das Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin geht hierbei in Lösung, während bromwasserstoffsäures Toluidin zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der ölige Rückstand im Vacuum fractionirt, wobei man das Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin als ein unter 16 mm Druck zwischen 275 und 280° übergehendes gelbes Oel erhält.

$C_{17}H_{23}N_2$. Ber. C 80.3, H 8.6, N 11.0.

Gef. » 80.0, » 9.0, » 10.7.

Die Base bildet ein in Nadeln krystallisirendes schwefelsaures Salz vom Schmp. 216°. Man erhält dasselbe durch Lösen der Base in wenig Alkohol und Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, worauf sich das Salz bei andauerndem Reiben mit dem Glasstabe nach einigen Minuten abscheidet.

Der bei der Destillation der Base erhaltene Vorlauf ist viel geringer, als beim Diphenyl-trimethylendiamin und erwies sich bei wiederholtem Fractioniren als aus Toluidin und Di-ortho-tolyl-trimethylendiamin bestehend. Das *N*-Tolyl-trimethylenimin war mithin nicht entstanden. Ebenso wenig liess sich die Bildung dieser Verbindung bei anderem Mischungsverhältnis zwischen ortho-Toluidin und Trimethylenbromid beobachten.



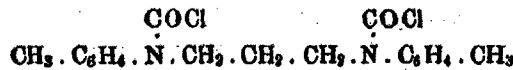
Das Diphenyl-trimethyldiamin geht in Diphenyl-hexahydropyrimidin über, wenn es mit 40-procentiger Formaldehydlösung kräftig durchgeschüttelt wird. Nach Verlauf einiger Minuten beginnt eine krystallinische Abscheidung und nach kurzer Zeit hat sich das Oel völlig in die krystallisirte Substanz umgewandelt. Die Reaction tritt noch viel schneller ein, wenn man die durch Schütteln des Diphenyl-trimethyldiamins mit Formaldehydlösung erhaltene Emulsion auf 40–50° erwärmt. Dann findet die Umwandlung des Oels in den krystallisirten Körper momentan statt. Dieser ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus diesem in farblosen Prismen, welche bei 87° schmelzen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2$. Ber. C 80.6, H 7.5, N 11.7.

Gef. » 80.4, » 7.8, » 11.7.

Das Di-ortho-ditoly-trimethyldiamin geht diese Condensation mit Formaldehyd nicht ein, was indessen nicht allein auf der sterischen Hinderung des Orthosubstituenten beruhen kann, da, wie Bischoff gezeigt hat, und wie ich bei wiederholten Versuchen, die Reaction herbeizuführen, ebenfalls erfahren habe, auch das Di-para-tolyl-trimethyldiamin mit Formaldehyd kein Condensationsproduct liefert.

Auch Phosgen führt die Ringschliessung nicht herbei, sondern liefert das Chlorid:



Man erhält dasselbe, wenn man die Lösung des Di-para-tolyl-trimethyldiamins in Toluol mit Phosgen in Toluollösung versetzt, von der sofort ausfallenden salzsauren Base abfiltrirt und das Toluol verdunstet. Der krystallinische Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem sich die Verbindung in farblosen Prismen vom Schmp. 82° ausscheidet.

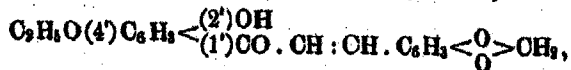
$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 60.1, H 5.2, N 7.3.

Gef. » 60.3, » 5.5, » 7.5.

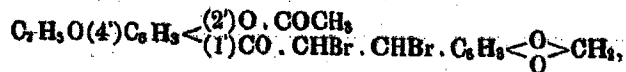
354. St. v. Kostanecki und A. Rózycki:
 Ueber einige Alkyläther des 3.3'.4'-Trioxybenzalcumaranons.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor Kurzem haben Emilewicz und der Eine von uns¹⁾ über die Versuche berichtet, welche die Darstellung des 3.3'.4'-Trioxyflavons bezweckten. Es wurde Piperonal mit dem Resacetophenonmonoäthyläther zum 2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-methylendioxychalkon,



gepaart, dasselbe acetyliert, bromirt und das erhaltene 2'-Acetoxy-4'-äthoxy-3.4-methylendioxychalkondibromid,



der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge unterworfen. Es resultirte hierbei statt des erwarteten 3-Aethoxy-3'.4'-methylendioxyflavons das isomere 3-Aethoxy-piperonalcumaranon.

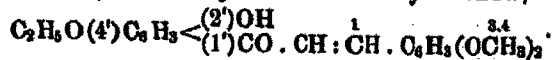
Die Darstellung des 3.3'.4'-Trioxyflavons besitzt aber für den systematischen Ausbau der Flavongruppe ein besonderes Interesse. Es ist dasjenige Trioxyflavon, welches in derselben Beziehung zum Fisetin steht, wie das Luteolin zum Quercetin, oder das Chrysin zum Galangin, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Oxyflavone:	Oxyflavonole:
3.3'.4'-Trioxyflavon	Fisetin (3.3'.4'-Trioxyflavonol),
Luteolin (1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon),	Quercetin (1.3.3'.4'-Tetraoxyflavonol),
Chrysin (1.3-Dioxyflavon),	Galangin (1.3-Dioxyflavonol)?

Aus diesem Grunde glaubten wir, das Piperonal bei den eben beschriebenen Reactionen durch andere Alkyläther des Protocatechualdehyds ersetzen zu sollen, und haben hierzu sowohl das Methylvanillin als auch das Aethylvanillin gewählt. Wir gelangten aber auch hier nicht zu dem gewünschten Trioxyflavon, sondern, wie weiter unten gezeigt werden wird, zu Benzalcumaranonderivaten.

Einwirkung des Methylvanillins auf den
 Resacetophenonmonoäthyläther.

2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxychalkon,



Eine warme Lösung von 10 g Resacetophenonmonoäthyläther und 9 g Methylvanillin in 120 g Alkohol wird mit 20 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach einigem Stehen an einem warmen Orte

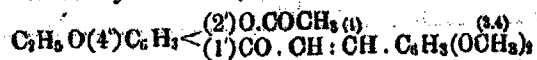
¹⁾ Diese Berichte 82, 309.

beginnt die Ausscheidung von intensiv gelb gefärbten Nadeln, deren Menge rasch zunimmt, sodass das Ganze zu einer festen Masse erstarrt. Dieselbe besteht aus dem Natriumsalze des 2'-Oxy-4'-äthoxy-3,4-dimethoxychalkons. Man bringt den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure, filtrirt und krystallisirt den auf dem Filter gebliebenen Rückstand aus Alkohol oder aus Eisessig um.

Man erhält so gelbe Nadeln vom Schmp. 124--125°, die beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden, während die Schwefelsäure orange gefärbt erscheint.

$C_{10}H_{20}O_6$. Ber. C 69.51, H 6.10.
Gef. » 69.24, » 6.12.

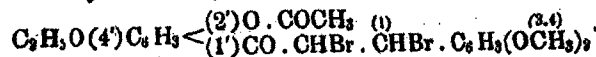
2'-Acetoxy-4'-äthoxy-3,4-dimethoxychalon,



Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 106°.

$C_{11}H_{22}O_6$. Ber. C 68.11, H 5.94.
Gef. » 68.48, » 5.98.

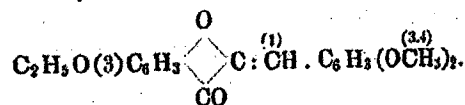
2'-Acetoxy-4'-äthoxy-3,4-dimethoxychalkondibromid,



Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene Rückstand schied sich aus Benzol-Ligroin als weisses Krystallpulver aus. Schmelzpunkt 112--114° unter Gasentwicklung.

$C_{21}H_{21}Br_2O_6$. Ber. C 47.55, H 4.15, Br 30.19.
Gef. » 47.88, » 4.26, » 29.93.

3-Aethoxy-3',4'-dimethoxybenzalcamaronon,

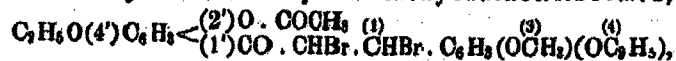


Das fein pulverisirte Dibromid wurde in warmem Alkohol gelöst und diese Lösung mit starker Kalilauge versetzt. Es begann alsbald die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadelchen, die abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das 3-Aethoxy-3',4'-dimethoxybenzalcamaronon krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in gelben Nadeln vom Schmp. 148--149°, die von concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe aufgenommen werden.

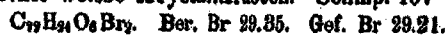
$C_{19}H_{19}O_6$. Ber. C 69.93, H 5.52.
Gef. » 69.64, » 5.42.

Das

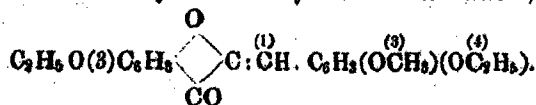
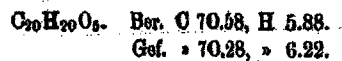
2'-Acetoxy-4,4'-diäthoxy-3-methoxychalkondibromid,



bildet aus Aether weisse Krystallkrusten. Schmp. 107—108°.



3,4'-Diäthoxy-3'-methoxybenzalcuranon,

Intensiv gelb gefärbte Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 133—135°.
Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure eosinroth.

Bern, Universitätslaboratorium.

355. St. v. Kostanecki und J. Tambor:
Versuche zur Synthese von Chrysinderivaten.

(Eingegangen am 25. Juli.)

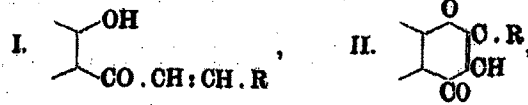
Die Resultate, die uns die synthetischen Versuche in der Flavongruppe¹⁾ bereits geliefert haben, veranlassten uns, auch die Synthese des Chrysin²⁾, dieses geschichtlich so wichtigen Farbstoffes, von dem die Erkenntniss der Flavonfarbstoffe ausgegangen ist, in Angriff zu nehmen. Wir hofften sogar mit ziemlicher Sicherheit, auf Grund der folgenden Ueberlegung zum Ziele zu gelangen, indem wir die von Emilewicz und Kostanecki für die Synthese des Oxyflavons benutzte Methode in die Phloroglucinreihe übertrugen. Die meisten³⁾

¹⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696; Kostanecki, diese Berichte 31, 705; Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 1757; Kostanecki und Ludwig, diese Berichte 31, 2951; Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321; Kostanecki und Salis, diese Berichte 32, 1030; Keller und Kostanecki, diese Berichte 32, 1034; Alperin und Kostanecki, diese Berichte 32, 1037.

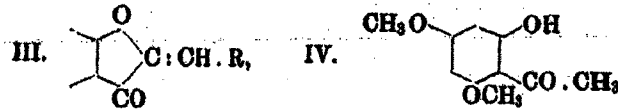
²⁾ Piccard, diese Berichte 6, 884; 7, 888 und 1485; 10, 176; Kostanecki, diese Berichte 26, 2901.

³⁾ Der Chinacetophenonmonoäthyläther ergab mit Benzaldehyd kein Chalkonderivat, sondern das 2-Aethoxyflavanon, aber auch diese Verbindung liess sich in das 2-Aethoxyflavon überführen (Kostanecki, Levi, Tambor, diese Berichte 32, 326).

der zu unseren Versuchen benutzten *o*-Oxyacetophenone (*o*-Oxyacetophenon; 2-Aceto-1-naphtol, Resacetophenonmonoäthyläther) liessen sich nämlich mit aromatischen Aldehyden zu *o*-Oxychalkonen (I) paaren, und in allen Fällen führten die mittels Benzaldehyd dargestellten *o*-Oxychalkone zu Flavonderivaten (II),



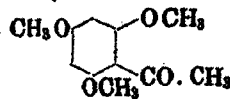
während bei Anwendung von anderen Aldehyden häufig Cumaranon-derivate (III) resultirten. Da wir bei einer Synthese des Chrysin's von dem aus Phloracetophenondimethyläther (IV),



und Benzaldehyd dargestellten 1,3-Dimethoxychalkon ausgehen mussten, so war die Erwartung berechtigt, dass die Ringschliessung in ganz analoger Weise stattfinden würde, wie in den eben angeführten Fällen. Der Versuch zeigte jedoch, dass in der Phloroglucinsreihe bereits das Benzaldehydproduct ein Oxindogenid ergibt.

Der Phloracetophenondimethyläther ist von Friedländer und Schnell¹⁾ aus dem Phloracetophenontrimethyläther erhalten worden, welcher letzterer durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt wurde. Bei der Wiederholung der Versuche von Friedländer und Schnell ergab sich, dass zunächst die Methode zur Darstellung des Phloracetophenontrimethyläthers erheblich verbessert werden musste, um diese Verbindung in der zu unseren Versuchen notwendigen Menge zu erhalten.

Phloracetophenontrimethyläther,



Vor Kurzem haben Nencki und Stoeber²⁾ das sublimirte Eisenchlorid als Condensationsmittel für die Darstellung von Ketonen empfohlen. Wir haben in ganz analoger Weise Acetylchlorid auf Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von sublimirtem Eisenchlorid einwirken lassen und hierbei ganz vorzügliche Resultate erhalten.

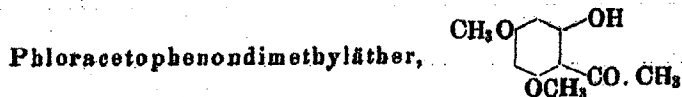
¹⁾ Diese Berichte 80, 2152.

²⁾ Diese Berichte 80, 1768.

5 g Phloroglucintrimethyläther¹⁾ und 6 g Acetylchlorid werden in 25 g Schwefelkohlenstoff gelöst und 8 g sublimiertes Eisenchlorid allmählich eingetragen. Es tritt eine stürmische Reaction ein unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Man verjagt den Schwefelkohlenstoff vollständig durch Erhitzen auf dem Wasserbade, wäscht den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute an Keton lässt nach diesem Verfahren nichts zu wünschen übrig. Der Phloracetophenontrimethyläther krystallisirt in langen, breiten, gestreiften Prismen vom Schmp. 100°.

$C_{11}H_{14}O_4$. Ber. C 62.85, H 6.66.
Gef. » 62.76, » 6.71.

Bei halbstündigem Erhitzen auf 110° mit der gleichen Gewichtsmenge Aluminiumchlorid wird, wie Friedländer und Schnell beobachtet haben, eine Methylgruppe abgespalten und es resultirt der



Blättchen (aus verdünntem Alkohol); Schmp. 82—83°.

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 61.42, » 6.28.

Der Acetyl-Phloracetophenondimethyläther,

$C_8H_8(OCH_3)_2(OH).COCH_3$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, gestreiften Prismen vom Schmp. 107°.

$C_{13}H_{14}O_5$. Ber. C 60.50, H 5.88.
Gef. » 60.36, » 5.94.

Phloracetophenontriäthyläther, $C_8H_8(O^2,6C_2H_5)_3(COCH_3)^1$.

Mit derselben Leichtigkeit, wie auf den Phloroglucintrimethyläther, reagirt auch Acetylchlorid bei Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid auf den Phloroglucintriäthyläther²⁾. Der entstandene Phloracetophenontriäthyläther krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen, die bei 75° schmelzen.

$C_{14}H_{20}O_4$. Ber. C 66.66, H 7.98.
Gef. » 66.82, » 8.25.

¹⁾ Den Phloroglucintrimethyläther haben wir uns aus Cotorindenrückständen (Hesse und Jobst, Ann. d. Chem. 199, 54, Ciamician und Silber, diese Berichte 25, 1128; Friedländer und Schnell, l. c.) dargestellt.

²⁾ Dargestellt aus Phloroglucindiäthyläther (Weidel und Pollak, Monatshefte für Chemie 18, 354).

Phloracetophenondiäthyläther, $C_6H_2(O\overset{4,6}{C_2H_5})_2(OH)(CO\overset{1}{CH_3})$.

Darstellung durch Erhitzen des Phloracetophenontriäthyläthers mit Aluminiumchlorid. Weisse Nadelchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 85°.

$C_{12}H_{16}O_4$. Ber. C 64.28, H 7.14.
Gef. » 64.43, » 7.40.

Einwirkung

von Benzaldehyd auf Phloracetophenondimethyläther.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. T. Emiliewicz.)

2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkon,

$C_6H_2(O\overset{4,6'}{CH_3})_2(OH)(CO\overset{2'}{\cdot}CH\overset{1'}{:}CH\overset{1'}{\cdot}C_6H_5)$.

3 g Phloracetophenondimethyläther und 1.65 g Benzaldehyd werden in 30 g Alkohol gelöst und die warme Lösung alsdann mit 6 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach einigem Stehen an einem warmen Orte beginnt die Ausscheidung von langen, intensiv gelben Nadeln, deren Menge rasch zunimmt, sodass der ganze Kolbeninhalt zu einem festen Brei erstarrt. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird schon durch Zusatz von Wasser theilweise in das freie 2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkon übergeführt. Behufs vollständiger Zersetzung trägt man den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure ein, presst den Niederschlag auf porösem Thon ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Man erhält so prachtvolle, zu Rosetten vereinigte, gelbe Nadeln, die bei 91—92° schmelzen.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.
Gef. » 71.89, » 5.86.

Das 2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkon ist in wässrigen Alkalien nur spurenweise löslich, von kochender Natronlauge wird es angegriffen, indem Benzaldehydgeruch auftritt. Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange, während die Lösung gelb bis hellorange gefärbt erscheint.

2'-Acetoxy-4'.6'-Dimethoxychalkon,

$C_6H_2(O\overset{4,6'}{CH_3})_2(O\overset{2'}{\cdot}CO\overset{1'}{CH_3})(CO\overset{2'}{\cdot}CH\overset{1'}{:}CH\overset{1'}{\cdot}C_6H_5)$.

Weisse Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 129—130°.

$C_{19}H_{18}O_5$. Ber. C 69.99, H 5.52.
Gef. » 69.84, » 5.77.

2'-Acetoxy-4'.6'-Dimethoxybromchalkondibromid,

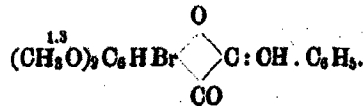
$C_6HBr(O\overset{4,6'}{CH_3})_2(O\overset{2'}{\cdot}CO\overset{1'}{CH_3})(CO\overset{2'}{\cdot}CHBr\overset{1'}{:}CHBr\overset{1'}{\cdot}C_6H_5)$.

Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Beim Verdampfen des Lösungsmittels entwich reichlich Bromwasserstoffsäure,

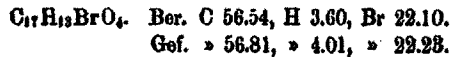
und es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der aus viel Alkohol in weissen Blättchen krystallisirte. Dieselben schmolzen beim raschen Erhitzen bei 185° und zersetzten sich oberhalb dieser Temperatur unter Gasentwicklung. Die Analyse stellte fest, dass das 2'-Acetoxy-4'.6'-Dimethoxychalkon nicht allein zwei Atome Brom addirt hatte, sondern dass noch ein Wasserstoffatom, zweifellos im Phloroglucinreste, durch Brom substituirt worden war.



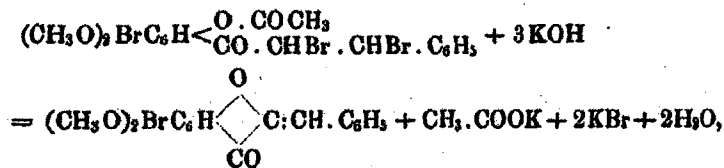
1.3-Dimethoxy-Benzalbroincumaranon,



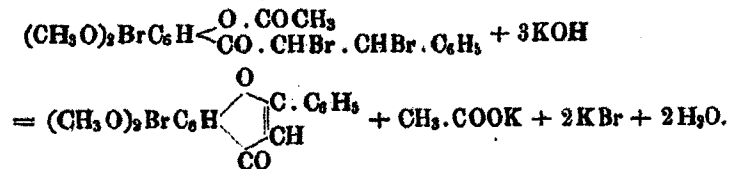
Suspendirt man das eben beschriebene Bromdibromid in warmem Alkohol und setzt starke Kalilauge hinzu, so geht beim starken Schütteln Alles in Lösung, und alsbald beginnt die Ausscheidung von kleinen Nadelchen, die in reinem Zustande farblos sind und nur in Folge einer geringen Verunreinigung schwach violettroth gefärbt erscheinen. Man fällt Alles durch Zusatz von Wasser, krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus viel Benzol um und erhält so weisse Nadelchen, die bei 223° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit Orange-Farbe aufgenommen werden.



Der neue Körper konnte, seiner Entstehung nach, entweder ein Oxindogenid:



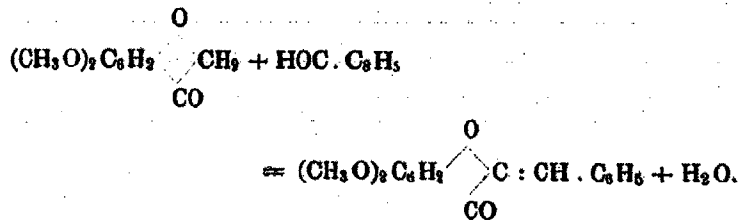
oder der Bromchryindimethyläther:



sein.

Trotzdem nun der Körper im Gegensatz zu den von uns beschriebenen Oxindogeniden farblos ist, möchten wir ihn doch nicht als

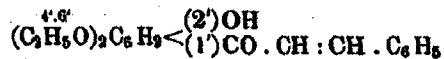
Bromchrysidmethyläther ansprechen, da, wie uns Hr. Prof. Piccard mitzuteilen die Güte hatte, das Dibromchrysin von concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe aufgenommen wird. Die orange Färbung rührte bei unserem Präparate nicht etwa von einer Verunreinigung mit dem gleichzeitig entstandenen Oxindogenid her¹⁾, denn nach mehrfachem Umkrystallisiren verminderte sich die Intensität der Färbung durchaus nicht. Die Auffassung dieses Körpers als 1.3-Dimethoxy-Benzalbrocumaranon steht übrigens mit den bekannten Thatsachen nicht im Widerspruch. Friedländer und Schnell haben nämlich durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das 1.3-Dimethoxycumaranon auch ein »kaum gefärbtes« Condensationsproduct erhalten, welches, wie aus der Arbeit von Kesselkaul und Kostanecki²⁾ folgt, als das 1.3-Dimethoxybenzalcumaranon anzusehen ist:



Einwirkung von Benzaldehyd auf Phloracetophenondimethyläther.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. B. Bednarski.)

2'-Oxy-4'.6'-Diäthoxychalkon,



Die Darstellung dieser Verbindung geschah unter denselben Bedingungen wie jene des 2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkons; nur erstarrte hier die Flüssigkeit nicht zu einer gelben Masse. Das schwerlösliche Natriumsalz schied sich erst beim Eingiessen in Wasser aus.

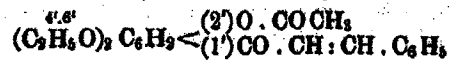
Das 2'-Oxy-4'.6'-Diäthoxychalkon krystallisirt aus Alkohol in langen, zu Rosetten gruppirten, tiefgelben Nadeln vom Schmp. 118—119°. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange und liefern eine gelbe Lösung.

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.
Gef. » 72.70, » 6.21.

¹⁾ Vgl. Kostanecki und Osius, diese Berichte 82, 321 und Kostanecki und Salis, diese Berichte 82, 1080.

²⁾ Diese Berichte 29, 1886.

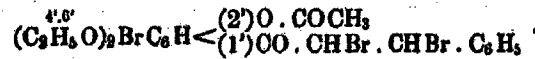
2'-Acetoxy-4'.6'-Diäthoxychalkon,



Schwach gelbe Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 25°.

$C_{21}H_{27}O_5$. Ber. C 71.19, H 6.21.
Gef. » 71.24, » 6.22.

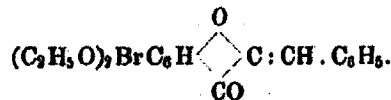
2'-Acetoxy-4'.6'-Diäthoxybromchalkondibromid,



Weisse, lang gestreckte Blättchen. Schmp. 169—170° unter Gasentwicklung.

$C_{21}H_{21}Br_2O_5$. Ber. Br 40.44. Gef. Br 40.02.

1.3-Diäthoxy-Benzalbromeumaranon,



Da beim Suspendiren des oben beschriebenen Bromdibromids in warmem alkoholischem Kali ein beträchtlicher Theil des Bromderivats unangegriffen blieb, so haben wir es in warmem Pyridin gelöst und diese Lösung zuerst mit Alkohol, alsdann mit 30-procentiger Kalilauge versetzt.

Es fiel ein krystallinischer Körper aus, der aus Benzol, von dem er in der Wärme leicht aufgenommen wurde, in schwach gelblich gefärbten, kurzen Nadeln vom Schmp. 205° krystallisirte.

$C_{19}H_{17}BrO_4$. Ber. C 58.65, H 4.37, Br 20.51.
Gef. » 58.80, » 4.60, » 20.64.

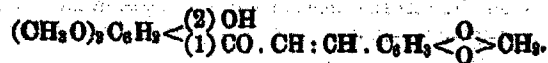
Gegen concentrirte Schwefelsäure verhielt sich diese Verbindung genau wie das 1.3-Dimethoxy-Benzalbromeumaranon, weshalb wir glauben, auch sie als ein Oxindogenid auffassen zu sollen.

Einwirkung von Piperonal auf Phloracetophenondimethyläther.

(Bearbeitet zusammen mit Hrn. F. Herstein.)

Im Hinblick auf eine mögliche Synthese des Luteolins, welches nach Perkin das 1.3.3'.4'-Tetraoxyflavon sein soll, haben wir gleichzeitig mit den eben beschriebenen Versuchen Piperonal auf Phloracetophenondimethyläther einwirken lassen und die Umsetzungen des entstandenen 2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylendioxychalkons studirt.

2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylenedioxychalkon,



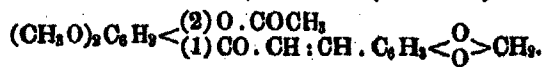
Die Einwirkung des Piperonals auf den Phloracetophenondimethyläther erfolgt sehr leicht, wenn man genau die Versuchsbedingungen einhält, die oben für die Paarung des Benzaldehyds mit dem Phloracetophenondimethyläther angegeben sind. Das Ende der Reaction erkennt man auch hier daran, dass die Reactionsflüssigkeit zu einer festen, gelben Masse erstarrt, welche aus dem schwer löslichen Natriumsalze des entstandenen Chalkonderivats besteht.

Das 2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylenedioxychalkon ist in Alkohol schwer löslich und bildet feine, zu Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln vom Schmp. 162—163°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 65.85, H 4.87.
Gef. » 65.72, » 4.39.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit schön rother Farbe auf; die Lösung wird jedoch bald missfarbig.

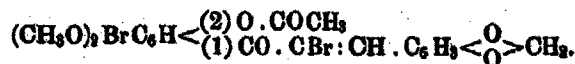
2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylenedioxychalkon,



Fast farblose Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 120—121°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Ber. C 64.86, H 4.86.
Gef. » 65.00, » 5.01.

2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylenedioxy-dibromchalkon,



Die Bromirung geschah in Chloroformlösung. Beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine feste Krystallmasse, die aus Chloroform-Alkohol in Form von weissen Täfelchen krystallisirte. Dieselben schmolzen unter Gasentwicklung bei 168°.

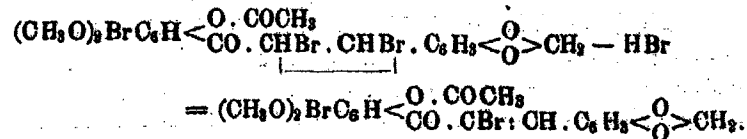
Nach den Erfahrungen, die wir bei der Bromirung des oben beschriebenen 2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxychalkons gemacht hatten, erwarteten wir hier die Bildung eines Körpers von der Formel:



Die Analyse ergab aber, dass das Bromirungsproduct ein Molekül Bromwasserstoffsäure weniger enthält, als diese Formel verlangt.

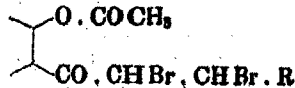
$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_7$. Ber. Br 30.23. Gef. Br 30.43.

Da beim Behandeln mit alkoholischem Kali ein Oxindogenid entsteht, so muss die Abspaltung der Bromwasserstoffsäure in folgendem Sinne angenommen werden:

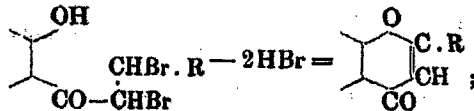


Dieses Ergebnis, welches zeigt, in welchem Sinne die 2'-Acetoxychalkondibromide¹⁾ ein Molekül Bromwasserstoffsäure leicht verlieren, giebt uns eine Erklärung für die Thatsache, dass wir beim Behandeln dieser Dibromide mit alkoholischem Kali in einigen Fällen Flavone, in anderen dagegen Benzalcumarane erhalten haben.

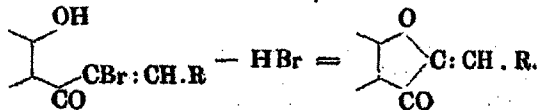
Beim Behandeln der *o*-Acetoxychalkondibromide,



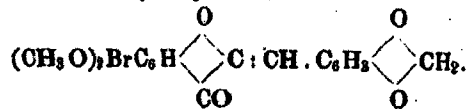
mit alkoholischem Kali verlaufen nämlich drei Reactionen neben einander: 1. die Verseifung der Acetylgruppe, 2. die Ringschliessung, 3. die seitliche Bromwasserstoffabspaltung. Findet die Verseifung zuerst statt, so können Flavone entstehen:



wird aber zuerst ein Molekül Bromwasserstoffsäure in dem ermittelten Sinne abgespalten, so muss ein Benzalcumaranon resultiren:



1,3-Dimethoxy-Piperonalbromcumaranon,



Suspendirt man das eben beschriebene Bromproduct in Alkohol und giebt Kalilauge zu, so geht die Substanz theilweise in Lösung; alsbald aber beginnt die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadeln. Durch starkes Schütteln unterstützt man die vollständige Umsetzung,

¹⁾ Freilich müssen wir dahingestellt sein lassen, ob alle Chalkondibromide in demselben Sinne ein Molekül Bromwasserstoffsäure leicht abspalten.

fügt dann Wasser hinzu und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Eisessig oder Pyridin-Alkohol um. (Die Lösung im letzteren Gemisch zeigt eine deutliche grüne Fluorescenz.) Das 1.3-Dimethoxy-piperonalbromonmaranon krystallisirt in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen, die bei 274° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe aufgenommen werden.

$C_{15}H_{15}BrO_6$. Ber. C 53.36, H 3.21, Br 19.70.

Gef. » 53.37, » 3.43, » 19.98.

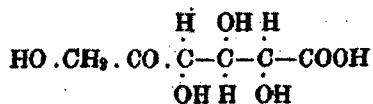
Bern, Universitätslaboratorium.

356. Otto Ruff: Zur Kenntniss der Oxygluconsäure.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. August.)

Bei geeigneter Oxydation von gluconsaurem Calcium erhält man, wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, *d*-Arabinose. Die nach Entfernung der *d*-Arabinose durch Auskneten mit Alkohol verbleibenden Calcium- und Eisen-Salze besitzen ein beträchtliches Reductionsvermögen, und es war deshalb anzunehmen, dass dieselben die Calciumsalze von Oxyketon- oder Aldehyd-Säuren enthalten. Es gelang mir, ein solches Dank seiner Schwerlöslichkeit zu isoliren, und dieses zeigte die gleichen Eigenschaften, wie das von Boutroux²⁾ durch Bacteriengährung aus gluconsaurem Calcium erhaltene Salz der Oxygluconsäure, der dieser die Constitution:



zuertheilt. Ich halte die beiden Präparate für identisch, obschon mir ein directer Vergleich nicht möglich war.

Da sich in der Literatur der Kohlenhydrate noch eine zweite Oxygluconsäure von Walter Tiemann³⁾ findet, so war ich bemüht, auch diese mit der von mir erhaltenen zu vergleichen, kam aber zu dem Schlusse, dass Hr. Tiemann im Wesentlichen nur Gluconsäure unter Händen hatte, die durch einige andere Säuren, darunter wohl auch etwas Oxygluconsäure, verunreinigt war.

¹⁾ Diese Berichte 81, 1573; 82, 550.

²⁾ L. Boutroux, Ann. de chim. et de phys. VI, 21, 565. Compt. rend. 127, 1224.

³⁾ Walter Tiemann, Zeitschrift des Ver. f. d. Rübenzuckerind. des deutsch. R. 40, 787.

Oxygluconsäure aus gluconsaurem Calcium.

Das gluconsaure Calcium wird in der früher¹⁾ beschriebenen Weise oxydirt und auf *d*-Arabinose verarbeitet. Dabei erhält man ca. 60 pCt. des angewendeten gluconsauren Calciums in Form von Calciumsalzen zurück, von denen ich, ausser ameisensaurem und glykolsaurem Salz, auch noch unverändertes gluconsaures Calcium in erheblicher Menge nachzuweisen vermochte. Daneben besitzt das Salzgemenge ein Reducionsvermögen, das etwa $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{7}$ seines Gewichtes Traubenzucker entspricht, beim längeren Aufbewahren aber beträchtlich zurückgeht. Die Salze löst man in der 5-fachen Menge Wasser und setzt $\frac{1}{3}$ Volum Alkohol zu, sodass ein Theil derselben als Syrup wieder gefällt wird. Dieser wird nochmals in dem Fünffachen seines Gewichtes Wasser gelöst; aus dieser Lösung erhält man dann binnen 2–3 Wochen, beim Schütteln mit Bleischrot²⁾ aber schon binnen 1–2 Tagen, eine reichliche Abscheidung von Calcium- und Eisen-Salzen. Diesen kann man durch Auskochen mit Wasser die reducirenden Salze vollständig entziehen, und beim Erkalten krystallisirt aus den ersten Filtraten oxygluconsaures Calcium, dessen Menge sich durch Concentriren der Mutterlauge noch etwas vermehren lässt; nach einmaligem Umkrystallisiren aus etwa 50 Theilen heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man das Salz rein weiss. Die Ausbeute ist recht gering. Sie beträgt nur etwa 1 pCt. obiger Calciumsalze, und da das Reducionsvermögen des oxygluconsauren Calciums nach meiner Bestimmung $\frac{2}{3}$ desjenigen des Traubenzuckers ist, so ergibt sich, dass weitaus der grösste Theil der reducirenden Salze in Lösung bleibt, ohne dass es mir bis jetzt gelungen wäre, ein weiteres in krystallinischem Zustande abzuscheiden.

Das isolirte Salz besitzt die Zusammensetzung:



0.201 g Sbst.: 0.2200 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₂H₂₄O₁₇ Ca. Ber. C 30.00, H 5.00.

Gef. » 29.85, » 4.99.

Durch Trocknen bei 130° verloren 0.1319 g Substanz binnen 12½ Stunden 0.010 g Wasser, d. h. 7.58 pCt.; es waren also nur 2 Mol. Krystallwasser entfernt worden, für die sich 7.50 pCt. berechnen. Das dritte Molekül Wasser lässt sich ohne gänzliche Zerstörung des Salzes nicht herauslösen. Zur Bestimmung des Calciumoxyds diente diese getrocknete Substanz:

0.3130 g Sbst.: 0.0400 g Ca O.

0.3744 g Sbst.: 0.0472 g Ca O.

C₁₂H₂₀O₁₅ Ca. Ber. Ca O 12.61. Gef. Ca O 12.78, 12.61.

¹⁾ Diese Berichte 32, 550.

²⁾ Durch das Schütteln mit Bleischrot wird die Krystallisation beschleunigt.

Die Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser ist ziemlich gering; bei 20° verlangt 1 Th. Salz ca. 600 Th. Wasser zur Lösung; in heissem Wasser löst sich beträchtlich mehr; doch zeigt es grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, aus denen es sehr langsam wieder auskristallisiert. Die kleinen Krystalle, von meist rhombischer Basis und in besser ausgebildeten Formen ziemlich rhomboëdrisch, zeigen, in ihrer Entwicklung beobachtet, den von Boutroux¹⁾ für sein oxygluconsaures Calcium vorzüglich beschriebenen Formenwechsel. Auch das Cadmium- und Blei-Salz und die Säure selbst, die ich daraus herstellte, entsprechen den Angaben des genannten Forschers. Zur Bestimmung des Drehungsvermögens der freien Säure benutzte ich eine 2-procentige Lösung des Calciumsalzes in der eben nöthigen Menge Salzsäure und fand in drei ziemlich übereinstimmenden Bestimmungen im 1 dm-Rohr:

$$[\alpha]_D = -10.3^\circ,$$

woraus sich für die freie Säure $C_6H_{10}O_7$ berechnet:

$$[\alpha]_D > -12.8^\circ,$$

während Hr. Boutroux die Ablenkung für dieselbe Concentration zu

$$[\alpha]_D = -14.5^\circ,$$

angiebt.

Diese Differenz liegt innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler, und bei der sonstigen Uebereinstimmung aller Eigenschaften glaube ich, an der Identität der Oxygluconsäure des Hrn. Boutroux mit der von mir erhaltenen nicht zweifeln zu dürfen.

Oxydation der Gluconsäure mit Brom.

Hr. Walter Tiemann²⁾ oxydirte gluconsaures Calcium mit Brom in Druckflaschen und erhielt nach Entfernung des Broms und Calciums einen Syrup, welcher Fehling'sche Lösung reducirte. Aus diesem bereitete er durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat und Fällen mit Alkohol ein amorphes, hygroscopisches Baryumsalz, aus diesem wieder durch Umsetzung mit Kaliumsulfat ein in Nadeln krystallisirendes, ebenfalls hygroscopisches Kaliumsalz, sowie ein gelbes, amorphes Hydrazid, ein Osazon und ein in Nadeln krystallisirtes Calciumsalz. Alle diese Verbindungen habe ich in der von Tiemann beschriebenen Weise gleichfalls erhalten, genau mit den von diesem angegebenen Eigenschaften.

Schon gelegentlich meiner Abbauprobe der Gluconsäure zu *d*-Arabinose hatte ich die Reactionsproducte der Oxydation mit Brom

¹⁾ Boutroux, Ann. de chim. et de phys. VI, 21, 565.

²⁾ Walter Tiemann, Zeitschr. d. Vereins für d. Rübenzuckerindustr. des deutschen Reiches 40, 787.

studirt, da ich gehofft hatte, auf diesem Wege von der *d*-Gluconsäure ausgehend, zur *d*-Arabonsäure zu gelangen. Während ich aber *d*-Arabonsäure unter den gebildeten Producten mit Sicherheit nicht nachzuweisen vermochte, konnte ich durch Darstellung der freien Säuren, Ausäthern derselben und Destillation nachweisen, dass u. A. Ameisensäure, Glykolsäure und Oxalsäure entstehen, die ich als Blei- resp. Calcium-Salze analysirte, während noch ziemlich viel Gluconsäure unverändert bleibt; letztere erhielt ich in Form ihres Bleisalzes aus dem durch basisches Bleiacetat gefällten Niederschlag durch wiederholtes Fällen mit heissem Alkohol krystallisirt. Diese Verschiedenartigkeit der gebildeten Producte machte es in hohem Grade unwahrscheinlich, dass Hrn. Tiemann's Verbindungen einheitlicher Natur sind, um so mehr, als das Reductionsvermögen der mit Brom erhaltenen Oxydationsproducte nur etwa den zehnten Theil desjenigen erreicht, das man bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensalz erzielt, und also nur sehr wenig Oxygluconsäure entstanden sein konnte. In meinem Bestreben nun, Hrn. Tiemann's Verbindungen durch weitere Reinigung besser zu charakterisiren, machte ich die Erfahrung, dass das an und für sich ziemlich geringe Reductionsvermögen mehr und mehr verschwand, während der krystallisirende Antheil derselben aus Verbindungen der Gluconsäure bestand.

Dass das durch Neutralisiren der Oxydationsproducte mit Baryumcarbonat und Fällen mit Alkohol erhaltene Baryumsalz Hrn. Tiemann's nicht einheitlicher Natur sein kann, ergibt sich aus den oben gemachten Bemerkungen; denn durch Alkohol werden all' die verschiedenen, bei der Reaction gebildeten Baryumsalze zusammengefällt. Auch seine amorphe, hygroskopische Beschaffenheit weist auf eine solch' ungleichartige Zusammensetzung hin.

Das in Nadeln krystallisirte Kaliumsalz verliert durch wiederholtes Lösen in heissem Wasser, Fällen mit heissem absolutem Alkohol und Aufstreichen auf Thon alle reducirenden Eigenschaften, ist alsdann luftbeständig und identisch mit gluconsaurem Kalium.

Zur Analyse diente das bei 105° getrocknete Salz.

$C_6H_{11}KO_7$. Ber. C 30.77, H 4.70, K 16.67.
Gef. » 30.94, » 4.66, » 16.62.

Hr. Tiemann fand K 15.69 pO_t.

Zur Controlle habe ich das Kaliumsalz der Gluconsäure dargestellt, indem ich dessen wässrige Lösung mit Alkohol und Aether versetzte. Man erhält es so leicht in Form wasserheller, langer Prismen, die sich bei ca. 180° unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Aehnlich wie für das Kaliumsalz, führte ich auch für das Calciumsalz den Nachweis, dass es nur unreines gluconsaures Salz ist.

Beim einstündigen Erhitzen der beschriebenen Salze mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade erhält man eine gelbe, flockige, scheinbar amorphe Masse, die Tiemann als das »Osazon« seiner Säure bezeichnet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann sie nicht gereinigt werden; durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man aber leicht daraus die für Gluconsäurephenylhydrazid charakteristischen farblosen Prismen vom Schmp. 200°.

0.1110 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 761 mm).

$C_8H_{11}O_8 \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$. Bar. N 9.8. Gef. N 9.9.

Ein »Glucuronsäurephenylhydrazin« vom Schmp. 184—185° erhielt Hr. Tiemann durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte.

Diese an und für sich in sehr geringer Menge entstehende Verbindung auf ein einheitliches Product von bekannter Zusammensetzung und scharfem Schmelzpunkt zurückzuführen, gelang mir nicht.

Die von mir oben beschriebene Oxygluconsäure giebt in der Kälte keine derartige Phenylhydrazinverbindung.

Die einzige Angabe Hrn. Tiemann's, welche auf die von mir beschriebene Oxygluconsäure passt, ist die, dass seine Säure durch Barytwasser gefällt werde. Diese Fällung geben aber auch manche andere Säuren der Zuckergruppe, und sie ist in dem vorliegenden Falle ihrer Quantität nach so unbedeutend, dass nur ein kleiner Bruchtheil des Tiemann'schen Salzes daran bethelligt sein kann.

Die Tiemann'sche Arbeit ist also dahin zu berichtigen, dass die beschriebene Säure im Wesentlichen Gluconsäure ist, die durch Verunreinigungen, unter denen sich wahrscheinlich auch etwas Oxyketonsäuren finden, ein gewisses Reductionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung erhalten hat.

357. Otto Ruff: Zur Darstellung der einbasischen Säuren der Zuckergruppe.

(Eingegangen am 9. August.)

Bei Darstellung grösserer Quantitäten dieser Säuren nach den Vorschriften von Kiliani fällt es unangenehm in's Gewicht, dass grosse Quantitäten Brom ungenützt verloren gehen. Nachdem schon Tollens¹⁾ die Brommenge etwas eingeschränkt hat, habe ich versucht, ob nicht wenig mehr, als die theoretisch nöthige Menge zu demselben Resultate führen würde und habe diese Annahme durchaus bestätigt gefunden.

¹⁾ Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate.

Bei Verwendung von 1 Theil Brom auf 1 Theil Hexose erhielt ich bei Darstellung der Gluconsäure¹⁾ aus 100 g Glucose im besten Falle 75 g gluconsaures Calcium und bei Darstellung der Galactonsäure²⁾, wobei ich die Einwirkung des Broms jedoch auf 12 Stunden ausdehnte, aus 100 g Milchzucker 49.5 g galactonsaures Cadmium — Ausbeuten, die mit den von mir nach den früheren Vorschriften erzielten ziemlich übereinstimmen.

358. Karl Garzaroli-Thurnlackh:
Zur Bildung der α -Alkylchinolin- γ -carbonsäuren.

(Eingegangen am 7. August.)

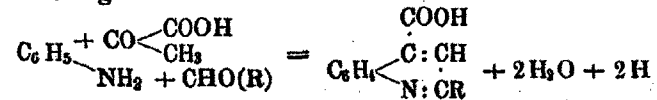
In einer Untersuchung »Ueber die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure und ihren Aethylester«³⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung der vorerwähnten Componenten bei gewöhnlicher Temperatur stets die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O^4)$, daneben aber, bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, auch die Verbindung $C_{16}H_{12}NO_2^5)$ entstehen kann.

Die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ ist zuerst von Doebner⁴⁾ erhalten worden, als er Anilin, in Aether gelöst, auf eine ätherische Lösung eines Gemisches von Benzaldehyd und Brenztraubensäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken liess.

Wird nach Doebner die Reaction in alkoholischer Lösung und bei 100° vorgenommen, so entsteht hauptsächlich α -Phenylchinolin- γ -carbonsäure, stets aber auch die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$.

Der Unterschied im Verlaufe der Reaction dürfte darin zu suchen sein, dass die Brenztraubensäure bzw. die aus ihr zuerst entstehende Säure in der alkoholischen Lösung eine Ionenspaltung erfährt, während dies in der Aether- oder gar in der Benzol-Lösung nicht oder nur zum geringsten Theile der Fall sein dürfte.

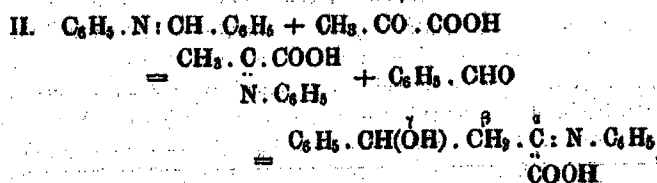
Die Bildung der α -Alkylchinolin- γ -carbonsäuren wird meist durch die Gleichung



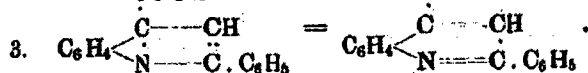
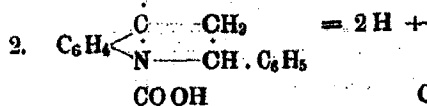
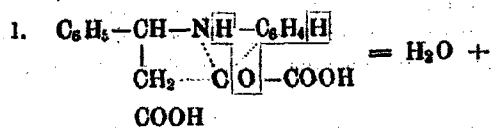
ausgedrückt, eine Gleichung, welche nur scheinbar einen Einblick in den Mechanismus der Reaction gewährt.

- ¹⁾ Kiliani, diese Berichte 17, 1296. ²⁾ Kiliani, diese Berichte 18, 1551.
³⁾ Sitzungsberichte der k. k. Akad. d. Wiss. in Wien; mathem.-naturw. Classe, Bd. CVIII, Abth. IIb, H. 214, 1899.
⁴⁾ Doebner, Ann. d. Chem. 242, 290.
⁵⁾ Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601.

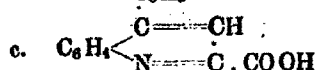
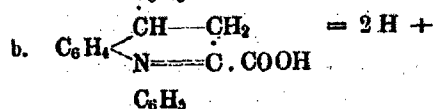
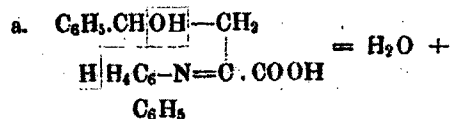
Wie von mir a. a. O. dargethan worden ist, kann man sich die Reaction zwischen Brenztraubensäure und Benzylidenanilin so vorstellen, dass zuerst entweder eine α -Keto- γ -anilidophenylbuttersäure (I) oder eine α -Anilphenyl- γ -oxybuttersäure (II) entsteht, wie es folgende Gleichungen andeuten:



Die nach Gleichung I entstandene Verbindung könnte nun im Sinne des folgenden Schemas Wasser abspalten und in eine α -Phenyläthylhydrochinolin- γ -carbonsäure übergehen, die unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff und eventl. Bindungswechsel die α -Phenylchinolin- γ -carbonsäure liefern würde.



In ähnlicher Weise könnte aus der α -Anilphenyl- γ -oxybuttersäure eine Phenylchinolincarbonsäure entstehen, in der sich aber die Carboxylgruppe zum Stickstoff in der α -Stellung befinden müsste.



Um diese Frage zu entscheiden, wurden äquimolekulare Mengen von Brentraubensäure und Benzylidenanilin in einem vielfachen Gewichte absoluten Alkohols gelöst und in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben durch mehrere Stunden zum gelinden Kochen erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrothbraun, und nach einiger Zeit fand eine Ausscheidung von Krystallen statt, deren Menge jedoch mit der Zeit wieder abnahm.

Die schliesslich hinterbliebenen Krystalle wurden von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen, mit Natriumcarbonatlösung digerirt und nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildeten seidenglänzende Nadeln, welche bei 225° schmolzen und auch sonst ganz das Verhalten der von Doebner zuerst beschriebenen Verbindung $C_{17}H_{15}N_2O$ zeigten. Die bei der Reaction erhaltene Flüssigkeit, aus der sich die oben erwähnten Krystalle ausgeschieden hatten, wurde im Wasserbade eingedampft, wobei sich bräunlich gefärbte Nadeln abschieden, deren Menge während des Erkaltens noch zunahm. Aus der Mutterlauge wurden nur mehr kleine Mengen dieser Substanz gewonnen, dieselbe enthielt hauptsächlich einen dunkelbraun gefärbten, amorphen Körper, der vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Die Krystalle wurden in Sodalösung aufgenommen, von einem geringen Rückstande durch Filtration getrennt, durch Salzsäure gefällt und nach dem Entfärben mit Thierkohle wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Die auf diese Weise erhaltenen, schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Krystalle schmolzen bei 208° . In kaltem Wasser fast unlöslich, lösten sie sich leicht in heissem Alkohol und in Aether.

0.206 g Sbst.: 0.5819 g CO_2 , 0.0896 g H_2O .

$C_{16}H_{11}NO_2$. Ber. C 77.11, H 4.41.

Gef. » 77.04, » 4.83.

Durch Auflösung der Krystalle in heisser rauchender Salzsäure und Fällen dieser Lösung mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure wurde ein orangerother Niederschlag erhalten, der durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt wurde.

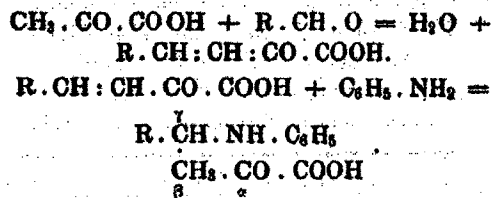
Die so erhaltenen Krystalle bildeten 3—4 mm lange, dünne, orange Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind und bei 228° unter Zersetzung zu schmelzen beginnen.

0.2678 g Sbst.: 0.0565 g Pt.

$(C_{16}H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.45. Gef. Pt 21.13.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, ist die Säure identisch mit der von Doebner erhaltenen α -Phenylchinolin- γ -carbonsäure und es erfolgt daher ihre Bildung entsprechend den Gleichungen 1, 2, 3 (Seite 2275).

Bei der Synthese der α -Alkylchinolin- γ -carbonsäuren nach Doebner wirkt Anilin bzw. ein Homologes allmählich auf das Gemisch der Brenztraubensäure mit dem Aldehyd ein. Da auch Aldehyde der Fettsreihe zur Reaction benützt werden können, so ist es nicht wahrscheinlich, dass sich hierbei zuerst eine Verbindung vom Typus $C_6H_5 \cdot N : CHR$ bildet, vielmehr dürfte durch den Zusatz des Anilins eine Condensation zwischen Aldehyd und Brenztraubensäure bewirkt werden und der entstandene Körper Anilin addiren im Sinne des folgenden Formelbildes:



Dadurch würde also eine α -Keto- γ -anilidoalkylbuttersäure entstehen, welche in der auf Seite 2275 erörterten Weise in eine α -Alkylchinolin- γ -carbonsäure übergehen könnte.

Es ist selbstverständlich, dass auch die Chinaldinsynthesen von Doebner und v. Miller in analoger Weise erklärt werden können.

Prag, im Juli 1899.

359. Karl Garsaroli-Thurnlackh: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf Benzylidenanilin.

(Eingegangen am 7. August.)

Lässt man Lösungen von Benzylidenanilin und Acetylchlorid in Aether, welche äquimolekulare Mengen der beiden Stoffe enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver ab. Die Ausscheidung vermehrt sich noch im Laufe von 24 Stunden.

Saugt man dann die feste Substanz von der Lösung ab und concentrirt diese, so erhält man neue Mengen des Reactionproductes.

Dieses wurde nach wiederholtem Waschen mit Aether im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und zu einer Chlorbestimmung benutzt.

0.2571 g Subst.: 0.04148 g Cl = 16.11 pCt. Cl.

0.3777 g Substanz derselben Darstellung, welche aber noch einige Tage über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet worden war, enthielt 0.06248 g Cl = 16.54 pCt.

Da ein Additionsproduct, $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot C_6H_5 + CH_3 \cdot COCl$, 13.68 pCt. Cl enthalten musste, so war der untersuchte Körper wahrschein-

lich mit einer geringen Menge salzsauren Anilins verunreinigt, das auch als einziges Zersetzungsproduct zurückbleibt¹⁾, wenn man ihn in heisses Wasser einträgt und die Lösung zur Trockne eindampft. Hierbei kann man auch anfangs die Abscheidung von Oeltröpfchen beobachten, die sich jedoch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen und diesen den Geruch des Benzaldehyds mittheilen.

Da die Versuche, das Reactionsproduct durch Umkrystallisation zu reinigen, bis jetzt erfolglos waren, so wurde versucht, aus den Zersetzungsproducten desselben seine Natur zu ergründen. Zu diesem Behufe wurde die Substanz in überschüssigem Alkohol gelöst und diese Lösung unter Anwendung eines Rückflusskühlers 2—3 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten.

Die Lösung, welche anfangs fast farblos war, nahm dabei eine röthliche Färbung an.

Beim Concentriren derselben schieden sich weisse Blättchen ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch wieder-

gebildete, ebenfalls gelb gefärbte Körper viel zersetzlicher, als die vorher beschriebene Verbindung; auf eine Reindarstellung desselben musste daher vorläufig ebenfalls verzichtet werden.

Erwärmt man das Additionsproduct von Benzoylchlorid und Benzylidenanilin kurze Zeit mit wenig Alkohol, so scheiden sich weisse Blättchen ab, während die Flüssigkeit eine schmutzigblauviolette Färbung annimmt. In der von den Krystallen befreiten Mutterlauge liessen sich Salzsäure und Benzaldehyd, letzterer in Form von Benzalphenylhydrazon, dessen Schmelzpunkt bei 153° lag, nachweisen.

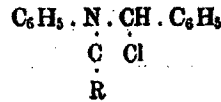
Die Krystalle müssen mehrfach umkrystallisirt werden, da sie eine kleine Menge eines rothen Farbstoffes hartnäckig zurückhalten. Im reinen Zustande stellen sie kleine, seidenglänzende Blättchen dar, die bei 161° schmelzen, in heissem Alkohol sehr leicht, in Aether schwerer und in Wasser unlöslich sind.

0.2398 g Sbst.: 15.55 com N (22.9°, 747.3 mm).

$C_6H_5.NH.COOC_6H_5$. Ber. N 7.11. Gef. N 7.20.

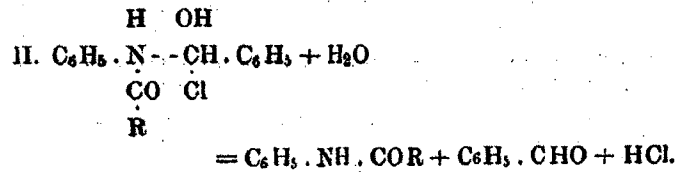
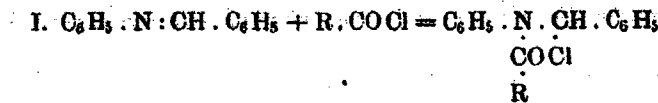
Wie aus den angegebenen Eigenschaften und dieser Analyse hervorgeht, ist die erhaltene Substanz Phenylbenzamid.

Da sich die durch Einwirkung von Säurechloriden auf Benzylidenanilin gewonnenen Additionsproducte durch Kochen mit Alkohol (96-proc.) in Säureanilide, Benzaldehyd und Chlorwasserstoffsäure zerlegen lassen, so muss diesen Additionsproducten die Formel



zukommen.

Bildung und Spaltung dieser Verbindungen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Prag, im Juli 1899.

360. **Manfredi Albanese: Ueber die Bildung von 3-Methylxanthin aus Coffein im thierischen Organismus.**

[Aus dem pharmakologischen Institut zu Strassburg i. E.]

(Eingegangen am 4. August.)

Fast gleichzeitig erschienen im Jahre 1895 zunächst vorläufige Mittheilungen von mir¹⁾ und von Bondzyński und Gottlieb²⁾ über das Verhalten des Coffeins und des Theobromins im thierischen Organismus. Etwas später folgten dann von beiden Seiten ausführlichere Publicationen über dieses Thema³⁾.

Bondzyński und Gottlieb verfütterten an Hunde und Kaninchen Theobromin und fanden im Harn ein Monomethylxanthin, das sie später⁴⁾ als Heteroxanthin erkannten, da es die charakteristische Natriumverbindung gab und beim Erhitzen mit Schwefelsäure im Rohr auf 190–200° Sarcosin abgespalten wurde.

Ich hatte Hunden Coffein verabreicht und erhielt aus dem Harn ein Monomethylxanthin, das ich, da die Untersuchungen von E. Fischer über die isomeren Monomethylxanthine noch nicht erschienen waren, ohne Weiteres als identisch mit dem von Salomon⁵⁾ im Harn gefundenen Monomethylxanthin, also für Heteroxanthin, hielt.

Im Harn von Kaninchen fand ich nach Coffeinfütterung kein Monomethylxanthin, sondern im Wesentlichen Xanthin. Ich selbst nahm während dreier Tage im Ganzen 2 g Coffein und isolirte aus meinem Harn 0.2 g einer Substanz, die ihrem N-Gehalt nach (30 pCt.) als ein Dimethylxanthin angesehen werden muss.

Die Untersuchungen von E. Fischer über die Purinbasen und die letzte Arbeit von Krüger und Salomon⁶⁾ über die Alloxurbasen des normalen Harns, sowie auch die von mir später gefundene Thatsache, dass das vom Coffein abstammende Monomethylxanthin keine schwer lösliche Natriumverbindung liefert, forderten zu einer Unter-

¹⁾ Archivio di Farmacologia e Terapeutica vol. III, fasc. V, 1. Mai 1895.

²⁾ Diese Berichte 28, 1113; vorgelegt in der Sitzung vom 13. Mai 1895.

³⁾ Albanese: Ueber das Verhalten des Coffeins und des Theobromins im Organismus. Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 35, 449, Juni 1895.

Bondzyński und Gottlieb: Ueber Methylxanthin, ein Stoffwechselproduct des Theobromin und Coffein. Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 36, 45, August 1895.

⁴⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm., Bd. 37, 385, Juni 1896.

⁵⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 11, 410, und Bd. 18, 207, Diese Berichte 18, 3406.

⁶⁾ Krüger und Salomon: Ueber die Alloxurbasen des Harns. Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 364; 26, 350, 1893–1899.

suchung der Frage auf, welches Monomethylxanthin im Organismus aus dem Coffein entsteht.

Ich stellte in der von mir früher beschriebenen Weise aus dem Harn eines Hundes nach Verfütterung von Coffein reichlichere Mengen des Monomethylxanthins dar. Die Substanz wurde sorgfältig durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

Im Folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der hier in Betracht kommenden Eigenschaften und Reactionen: 1. des aus Coffein im Organismus entstandenen Monomethylxanthins; 2. des von E. Fischer und Ach¹⁾ synthetisch dargestellten 3-Methylxanthins; sowie 3. des 7-Methylxanthins oder Heteroxanthins, welches Salomon²⁾ im normalen Harn fand; und endlich 4. des 1-Methylxanthins von Krüger und Salomon³⁾.

Zur Vergleichung benutzte ich ein 3-Methylxanthin, das von der Firma Boehringer & Söhne in Waldhof dargestellt war:

Monomethylxanthin aus Hundeharn nach Coffein-Verfütterung	3-Methylxanthin von E. Fischer und Ach.	7-Methylxanthin (Heteroxanthin) von Salomon und von Bondzynski und Gottlieb	1-Methylxanthin von Krüger und Salomon
1) Löst sich in 1110 Th. Wasser bei 18° und in 200 Th. siedendem Wasser.	Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in 350 Th. kochendem Wasser (E. Fischer und Ach).	In 1592 Th. Wasser von 18°, und in 100 bis 142 Th. kochendem Wasser löslich.	In kaltem Wasser schwer löslich.
2) Gibt mit Natronlauge keine schwer lösliche Verbindung.	Gibt mit Natronlauge keine schwer lösliche Verbindung.	Gibt mit Natronlauge eine schön krystallisierende, schwerlösliche Verbindung.	Gibt mit Natronlauge keine schwer lösliche Verbindung.
3) Chlorbaryum fällt aus der ammoniakalischen Lösung eine Baryumverbindung, die nach dem Trocknen in 662 Th. kaltem (18°) und 516 Th. siedendem Wasser löslich ist. Beim Erhitzen von 0.2 g Substanz mit 1 g Barythydrat und 50 ccm Wasser zum Sieden bildet sich sofort das unlösliche Barymsalz.	Gibt nach Fischer und nach Krüger und Salomon beim Aufkochen mit Barytwasser ein sehr schwer lösliches Baryum-Salz. Das aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorbaryum gefällte Baryum-Salz löste sich nach dem Trocknen in 750 Th. Wasser von 18° und in 480 Th. siedendem Wasser (Albanese).	Die alkalische Lösung der Substanz erstarrt auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer Gallerte, die in heissem Wasser ziemlich löslich ist. Aus der heissen Lösung scheiden sich (beim Erkalten) zu Kugeln und Rosetten vereinigte Kryställchen aus (Bondzynski und Gottlieb).	Aus einer Lösung von 0.2 g 1-Methylxanthin und 1 g Barythydrat in 50 ccm Wasser scheidet sich nach mehrtägigem Stehen kein Barymsalz aus (Krüger und Salomon).

¹⁾ E. Fischer und Ach: Weitere Synthesen von Xanthinderivaten aus methylirten Harnsäuren. Diese Berichte 81, 1880 und 1886, Juli 1898.

²⁾ Salomon, loc. cit.

³⁾ Krüger und Salomon, loc. cit.

Die Vergleichung dieser Reactionen und Eigenschaften der Monomethylxanthine scheint keinen Zweifel darüber zu lassen, dass das nach Coffeinfütterung im Harn des Hundes auftretende Monomethylxanthin identisch mit dem von E. Fischer und Ach dargestellten 3-Methylxanthin ist.

Dafür sprechen insbesondere die Löslichkeit der Natriumverbindung (daher kein Heteroxanthin), die Schwerlöslichkeit des Baryumsalzes (daher kein 1-Methylxanthin), sowie die Krystallform des Nitrats. Auch pharmakologisch unterscheidet sich das 3-Methylxanthin von dem 7-Methylxanthin (Heteroxanthin), indem das erste viel stärker diuretisch wirkt als das letztere.

Bemerkenswerth ist, dass während das Theobromin bei seinem Durchgang durch den thierischen Organismus, in 7-Methylxanthin umgewandelt wird (Bondzynski und Gottlieb), also das Methyl in der Stellung 3 verliert, bei dem Coffein dasselbe Methyl zurückbleibt, während die Methylene in den Stellungen 1 und 7 abgespalten werden.

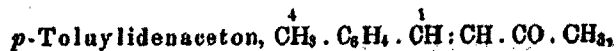
Es muss aber betont werden, dass Bondzynski und Gottlieb¹⁾ meistens an Kaninchen ihre Versuche angestellt haben und dass, wie oben angegeben ist, Hund, Kaninchen und Mensch aus Coffein verschiedene Produkte bilden²⁾. Der Hund bildet 3-Methylxanthin, das Kaninchen Xanthin und der Mensch ein Dimethylxanthin, das, wie aus meinen letzten Untersuchungen hervorgeht, wahrscheinlich 1,3-Methylxanthin oder Theophyllin ist.

Strassburg, im Juli 1889.

361. V. Hanzlík und Al. Bianchi: Ueber einige Derivate des *p*-Toluylaldehydes.

(Eingegangen am 8. August.)

In der ersten Abhandlung (diese Berichte 32, 1285) haben wir einige Derivate des *p*-Toluylaldehydes beschrieben; wir wollen nun noch einige hinzufügen.



erhält man in fast theoretischer Ausbeute nach der von Claisen und Ponder (Ann. 228, 139) für das Benzylidenceton angegebenen Methode: man versetzt eine Mischung von 1 Th. *p*-Toluylaldehyd, 2 Th. reinem Aceton und 90 Th. Wasser mit 1 Th. einer 10-procentigen Natronlauge, lässt unter zeitweiligem Umschütteln einige Tage stehen, nimmt

¹⁾ Bondzynski und Gottlieb, loc. cit.

²⁾ Albanese, loc. cit.

das abgeschiedene farblose Oel mit Aether auf, trocknet mit Chlorcalcium und unterwirft nach dem Abdestilliren des Aethers das zurückbleibende Oel einer Fractionirung im Vacuum; man erhält so ein farbloses, angenehm riechendes Oel, welches bei 16 mm Druck einen Sdp. von 155—156°, bei 739.4 mm von 277—278° zeigt, in der Kälte leicht erstarrt und aus niedrig siedendem Ligroin in centimetergrossen, quadratischen Tafeln vom Schmp. 34—35° anschießt. Diese lösen sich mit Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Theerkohlenwasserstoffen; concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit blutrother Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser fällt das Product ölig aus.

$C_{11}H_{12}O$. Ber. C 82.50, H 7.50.
Gef. » 82.25, » 7.54.

p-Toluyliidenacetondibromid,

durch Addition der berechneten Menge Brom in Schwefelkohlenstofflösung bei Wasserbadtemperatur, bildet aus Ligroin weisse Krystallschuppen vom Schmp. 84—85°, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien.

$C_{11}H_{12}OBr_2$. Ber. Br 50.00. Gef. Br 49.74.

p-Toluyliidenacetophenylhydrazon,

gebildet aus seinen Componenten in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade, stellt gelbe Blättchen vom Schmp. 138° dar, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer löslich in Ligroin.

$C_{17}H_{18}N_2$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.27.

p-Toluyliidenacetophenon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$; für die Darstellung dieser schön krystallisirenden Verbindung löse man gleiche Theile *p*-Toluylaldehyd und Acetophenon in 8 Th. Alkohol und setze $\frac{1}{2}$ Th. einer 10-procentigen Natronlange hinzu; das nach einem Tage auskrystallisirte Product wird abfiltrirt, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisirt; es schießt in langen, hellgelben Nadeln an, vom Schmp. 96.5°, die in den üblichen organischen Solventien leicht löslich sind; wenig concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit orangener Farbe auf; beim Verdünnen dieser Lösung mit concentrirter Schwefelsäure wird sie intensiv gelb; Zusatz von Wasser fällt unverändertes Product wieder aus.

$C_{16}H_{14}O$. Ber. C 86.49, H 6.81.
Gef. » 86.47, » 6.58.

p-Toluyliidenacetophenondibromid

bildet, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, derbe, weisse Nadeln vom Schmp. 159°, leicht löslich in den üblichen organischen Solventien.

$C_{16}H_{14}OBr_2$. Ber. Br 41.38. Gef. Br 41.97.

p-Toluyldenacetophenonoxim.

1 Mol.-Gew. Keton und $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Hydroxylaminchlorhydrat werden in gewöhnlichem Alkohol gelöst, die berechnete Menge Natronlauge hinzugefügt und 5 Stdn. am Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten fällt auf Wasserzusatz ein weisses Product aus, das, mehrere Male aus Alkohol krystallisirt, stets in dünnen Nadelchen vom Schmp. 91° anschießt; eine Bildung von zwei stereomeren Oximen haben wir nicht beobachtet.

$C_{10}H_{11}NO$. Ber. N 5.92. Gef. N 6.11.

p-Toluyldenacetophenonphenylhydrazon,

durch Condensation beider Componenten in essigsaurer Lösung, stellt, aus Aether-Ligroin krystallisirt, lange, feine, gelbe Nadeln dar, vom Schmp. $129-130^{\circ}$, die sich in Alkohol, Aether u. s. f. mit bläulicher Fluorescenz auflösen.

$C_{23}H_{20}N_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 8.91.

m-Nitro-*p*-toluyldenacetone, $CH_3 \cdot (NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot OH$, kann man in einer Ausbeute über 90 pCt. folgendermaassen darstellen: 7 Th. fein gepulverten *m*-Nitro-*p*-toluylaldehydes werden in einer Mischung von 9 Th. reinen Acetons und 400 Th. Wassers suspendirt, 5 Th. einer 10-procentigen Natronlauge hinzugefügt und einige Tage unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen; der reichlich ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltrirt und aus Aether umkrystallisirt; er stellt gelbe Nadeln vom Schmp. 91° dar, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; mit concentrirter Schwefelsäure wird diese Verbindung roth und löst sich mit Leichtigkeit mit orangener Farbe auf; die Lösung zeigt grünliche Fluorescenz und scheidet auf Wasserzusatz den unveränderten Körper wieder aus.

$C_{11}H_{11}NO_3$. Ber. N 6.91. Gef. N 6.88.

m-Nitro-*p*-toluyldenacetondibromid,

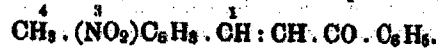
gebildet durch Addition von Brom unter denselben Verhältnissen wie beim nicht nitrirten Product, stellt bei $112-113^{\circ}$ schmelzende, derbe Krystalle dar.

$C_{11}H_{11}NO_3Br_2$. Ber. Br 43.84. Gef. Br 43.70.

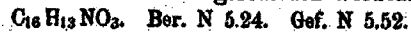
m-Nitro-*p*-toluyldenacetophenylhydrazon

schießt aus Alkohol in rothen, wohlausgebildeten Nadeln an, die bei $146-147^{\circ}$ schmelzen und in den üblichen organischen Solventien leicht löslich sind.

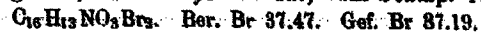
$C_{17}H_{17}N_3O_2$. Ber. N 14.24. Gef. N 14.38.

m-Nitro-*p*-toluylidenacetophenon,

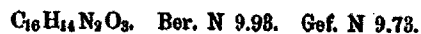
Man löst 4 Th. *m*-Nitro-*p*-toluylaldehyd, 3 Th. Acetophenon in 20 Th. Alkohol, setzt 2 Th. einer 10-procentigen Natronlauge hinzu und lässt einige Tage unter zeitweiligem Umrühren stehen; das in einer Ausbeute von über 90 pCt. ausgeschiedene Product wird abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Blättchen vom Schmp. 142—143°, welche durch concentrirte Schwefelsäure eine rothe Farbe annehmen, sich darin mit orangener Farbe auflösen und auf Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden werden.



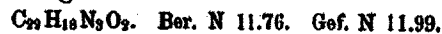
Das Dibromid dieser Verbindung stellt, aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, grosse, derbe Krystalle dar, vom Schmp. 171—172°.

*m*-Nitro-*p*-toluylidenacetophenonoxim,

analog dargestellt wie die nicht nitrirte Verbindung, schießt aus Alkohol in kleinen, wohlausgebildeten Krystallen an, vom Schmp. 71—72°; auch hier konnten keine zwei stereomeren Verbindungen isolirt werden.

*m*-Nitro-*p*-toluylidenacetophenonphenylhydrazon

stellt, aus Alkohol krystallisirt, derbe, ziegelrothe Blättchen dar, vom Schmp. 119°, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether, fast unlöslich in Ligroin.

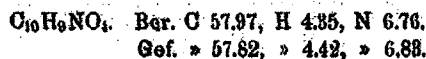


Ausgehend vom *m*-Nitro-*p*-toluylaldehyd, haben wir die ihm entsprechende Zimmtsäure dargestellt und einige ihrer Abkömmlinge studirt; es sei uns gestattet, hier einige derselben anzuführen.

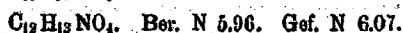
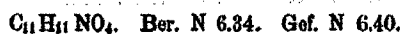
m-Nitro-*p*-methylzimmtsäure, $\text{CH}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H} : \overset{3}{\text{C}}\text{H} \cdot \overset{1}{\text{C}}\text{OOH}.$

Unterwirft man den *m*-Nitro-*p*-toluylaldehyd der Perkin'schen Reaction (2 Th. Aldehyd, 1 Th. wasserfreies Natriumacetat und 2 Th. Acetanhydrid werden binnen 10 Stdn. auf 170—175° erhitzt, die halbfeste Masse mit Sodalösung aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und nun mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert), so bekommt man in einer Ausbeute von 75—80 pCt. die gewünschte Säure schon fast rein; es genügt, sie einmal aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, um sie in analysenreinem Zustande zu haben. Sie stellt lange, feine, lanzettförmige Nadeln dar, vom Schmp. 170—171°, die leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser, Aether, fast unlös-

lich in Ligroin sind; mit concentrirter Schwefelsäure geben sie keine Blaufärbung. Ihre Alkalisalze sind in Wasser äusserst leicht löslich, das Silbersalz ist ein weisses, wasserunlöslicher Niederschlag.

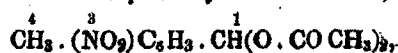


Behufs weiterer Charakterisirung wurden der Methyl- und Aethyl-Ester dieser Säure dargestellt, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine 10-procentige, methyl- oder äthyl-alkoholische Lösung der Säure, Ausfällen des Esters mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aether-Ligroin. Beide sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin; der Methylester bildet lange, weisse Nadeln vom Schmp. 108—109°, der Aethylester weisse, monokline Blättchen vom Schmp. 96—97°.

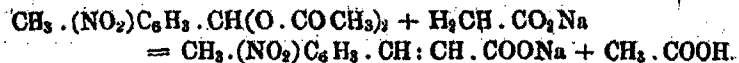


Der Bildung von *m*-Nitro-*p*-methylzimmtsäure in dieser Reaction geht die Bildung von

m-Nitro-*p*-toluylidendiacetat,



voraus; übergiesst man *m*-Nitro-*p*-toluylaldehyd mit seinem Gewichte Acetanhydrid, so löst sich dieser bald darin auf, die Lösung erwärmt sich nach und nach von selbst bis zum Sieden; kühlt man nun ab, so fällt ein krystallinischer Niederschlag des genannten Körpers aus; dieser ist leicht löslich in Alkohol, Aether, schwer in Ligroin; krystallisirt aus verdünntem Alkohol, besser noch aus Aether-Ligroin in wohlausgebildeten monoklinen, bei 98—98½° schmelzenden Tafeln. Wird er mit wasserfreiem Natriumacetat und Acetanhydrid auf 170—175° erhitzt, so giebt er ebenfalls *m*-Nitro-*p*-methylzimmtsäure; es verläuft die Zimmtsäurebildung in diesem Falle folgendermassen:



Die Bildung eines aldolartigen Zwischenproductes haben wir nicht bemerkt; wir haben andererseits eine Reihe von Versuchen ausgeführt, dieses Diacetat als Zwischenproduct zu isoliren: Werden nämlich *m*-Nitro-*p*-toluylaldehyd, wasserfreies Natriumacetat und Acetanhydrid in dem oben angegebenen Verhältnisse auf verschiedene Temperaturen erhitzt, so kann man bei Temperaturen über 150° nur die betreffende Zimmtsäure isoliren, bei niedriger Temperatur das Diacetat; eine Acetyl-*m*-nitro-*p*-toluylmilchsäure haben wir nie isoliren

können. Diese interessante Beobachtung wollen wir an den Diacetaten anderer Aldehyde studiren, um die Perkin'sche Synthese näher kennen zu lernen.

$C_{12}H_{13}NO_6$. Ber. C 53.98, H 4.87, N 5.21.
Gef. » 53.87, » 4.58, » 5.41.

Versuche über Nitrirung von *p*-Methylzimmtsäure.

Wir glaubten, durch Nitrirung von *p*-Methylzimmtsäure zu einem Gemenge von *o*- und *m*-Nitrosäure zu gelangen; es wurden viele Versuche vorgenommen (6–7-faches Gewicht Salpetersäure von 47–48° Bé. bei Temperaturen von 0–15°), aber immer isolirten wir nur unangegriffenes Ausgangsmaterial; anders gestaltete sich jedoch die Sache bei Anwendung eines Salpeter-Schwefelsäure-Gemisches (5 Th. concentrirte Schwefelsäure und 6–7 Th. Salpetersäure von 47–48° Bé.); das aus dem Nitrirungsgemische durch Aufgiessen auf Eis und Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltene Product erwies sich als einheitlich; durch sechsfache Krystallisation aus Alkohol erhielten wir stets einen bei 117–118° schmelzenden Körper; auch aus den Mutterlaugen wurde derselbe Körper isolirt; er gab keine Reactionen einer *o*-Nitrozimmtsäure; seinen Eigenschaften nach erwies er sich als

4-Methyl-3,1²-Dinitrostyrol, $CH_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH} : CH \cdot NO_2$; er stellt gelbe, kurze Nadeln dar, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin; Schmp. 117–118°; höher erhitzt verpufft er; um die Stellung der in den Kern eingetretenen Nitrogruppe festzustellen, wurde er oxydirt: Kaliumpermanganat führt zur Nitroterephthalsäure vom Schmp. 270°, verdünnte Salpetersäure zu *m*-Nitro-*p*-toluylsäure vom Schmp. 189–190°, womit eine Nitrirung in *meta* nachgewiesen ist.

$C_9H_8N_2O_4$. Ber. C 51.92, H 3.85, N 13.46.
Gef. » 51.77, » 4.05, » 13.54.

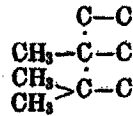
Ueber weitere Versuche der Nitrirung der *p*-Methylzimmtsäure mit concentrirter Salpetersäure, sowie über weitere Derivate der *m*-Nitro-*p*-methylzimmtsäure wollen wir später berichten.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

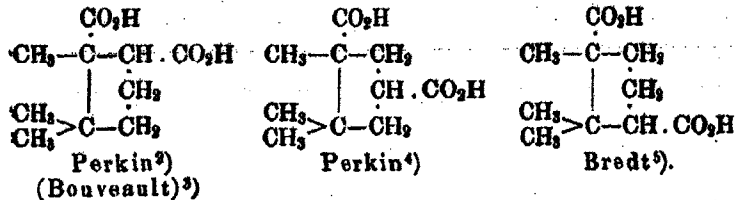
362. William A. Noyes: Ueber die Camphersäure; Synthese von Dimethyloxyanocarboxäthylcyclopentanon.

(Eingegangen am 7. August.)

Durch seine schöne Synthese der *i*-Camphoronsäure¹⁾ hat W. H. Perkin jr. bewiesen, dass die Camphersäure die Gruppe



enthält. Unter den etwa fünfundzwanzig Formeln, welche für Campher und die Camphersäure vorgeschlagen sind, giebt es nur drei, welche diese Gruppe aufweisen. Diese sind für die Camphersäure,



Nur die erste dieser Formeln scheint mit folgenden Thatsachen vereinbar zu sein.

β -Campheramidsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, wird durch unterbromigsaures Natrium in dihydroaminocampholytische Säure, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, übergeführt⁶⁾. Mit salpetriger Säure giebt diese Säure campholytische Säure, eine $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure⁷⁾, und dihydrohydroxycampholytische Säure, $\text{C}_8\text{H}_{14} < \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ ⁸⁾. Die dihydrohydroxycampholytische Säure, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht nicht in ein Lacton über, sondern es wird *cis*-campholytische Säure⁹⁾ gebildet. Letztere ist

¹⁾ Perkin und Thorpe, Journ. Chem. Soc. 71, 1169.

²⁾ Proc. Chem. Soc. 1896, 191.

³⁾ Chem. Ztg. 21, 761.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 798, 806.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 3049.

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 310; diese Berichte 27, 918.

⁷⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 505; Walker, Journ. Chem. Soc. 68, 499.

⁸⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 424; diese Berichte 28, 547.

⁹⁾ Die Isolauronolsäure von Königs und Hörlin (diese Berichte 26, 814). Ich behalte die Nomenclatur, welche ich vor einiger Zeit vorgeschlagen habe, bei (Amer. Chem. Journ. 17, 490; diese Berichte 28, 549). Die campholytische Säure und *cis*-campholytische Säure (Isolauronolsäure) enthalten das eine Carboxyl der Camphersäure, und die Lauronolsäure und γ -Lauronolsäure (allocalcampholytische Säure) enthalten das andere Carboxyl. Die Nomenclatur sollte diesen Thatsachen entsprechen und eine vorübergehende Verwirrung scheint besser, als der Zustand, dass die Nomenclatur für immer falsch sein sollte. Siehe auch Amer. Chem. Journ. 22, 4.

auch eine $\alpha\beta$ -ungesättigte Säure¹⁾ und ist wahrscheinlich mit der campholytischen Säure stereomer. Jedenfalls scheint es unmöglich, dass dihydrohydroxycampholytische Säure eine γ -Hydroxysäure ist.

Die α -Campheramidsäure wird durch unterbromigsaures Natrium in Aminolauronsäure, $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$, übergeführt²⁾. Der Aethylester dieser Säure giebt mit salpetriger Säure den Aethylester der Hydroxylauronsäure, $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, und der γ -Lauronsäure, $C_8H_{14} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ³⁾.

Die Lauronsäure und γ -Lauronsäure gehen mit Leichtigkeit in Lactone über und sind ohne Zweifel $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren⁴⁾. Die Hydroxylauronsäure giebt aber kein Lacton; dagegen verliert sie, mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt⁵⁾, Kohlendioxyd und giebt ein Keton. Hydroxylauronsäure scheint daher eine β -Hydroxysäure zu sein.

Ein anderer, ganz unabhängiger Beweis von der Unrichtigkeit der zweiten Perkin'schen Formel wird im letzten Theil dieser Mittheilung gegeben.

Vor einiger Zeit haben E. B. Harris und ich⁶⁾ eine sehr kleine Menge von einem Keton, $C_8H_{14}O$, bekommen. Wenn die obigen Darlegungen richtig sind, ist dieses Keton das 2,3,3-Trimethylcyclopentanon. Neuerdings haben J. W. Shepherd und ich dieses Keton wieder bereitet und einige seiner Derivate studirt. Hierdurch bie et die Synthese des Trimethylcyclopentanons ein besonderes Interesse. Diese Synthese ist noch nicht vollständig, aber die Vorarbeit ist so weit vorgeschritten, dass seine Bereitung nur eine Frage der Zeit und des Materials zu sein scheint.

Wenn man eine Mischung von natriumcyanessigsaurem Aethyl mit γ -bromisocaprinsaurem Aethyl, $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, in absolutem Aethylalkohol auf dem Wasserbad erhitzt, wird der Bromester zum grössten Theil in den Ester einer ungesättigten Säure übergeführt. Es werden aber etwa 10 pCt. an Dimethylcyanocarboxäthylcyclopentanon, $C_8H_{14}O(\text{CH}_3)_2(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, gebildet. Der Ester der ungesättigten Säure und das unveränderte cyanessigsaure Aethyl

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 431; 18, 690; diese Berichte 28, 550; 29, 2327.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 16, 506.

³⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 687; diese Berichte 29, 2326.

⁴⁾ Fittig und Wöringer, Ann. d. Chem. 227, 6; Noyes, Amer. Chem. Journ. 17, 433.

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 688; diese Berichte 29, 2326.

⁶⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 694; 20, 789.

wurden unter vermindertem Druck abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 148,5° schmelzen. Er ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser fast unlöslich.

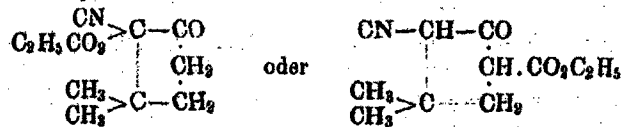
0,2042 g Sbst.: 0,1943 g H₂O, 0,4726 g CO₂.

0,0994 g Sbst.: 7,52 ccm N (20,5°, 585 mm).

C₁₁H₁₅NO₂. Ber. C 63,16, H 7,18, N 6,70.

Gef. » 63,12, » 7,31, » 6,80.

Der Körper sollte entweder

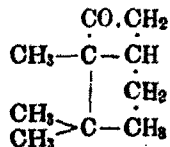


sein. Zwischen diesen Formeln kann man wahrscheinlich durch Condensation von cyanessigsäurem Aethyl mit γ -bromisocapronsäurem Methyl entscheiden. Die Versuche sind noch nicht ausgeführt. Durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160° wird die Cyangruppe verseift und eliminirt.

Natriumacetessigsäures Aethyl giebt mit γ -bromisocapronsäurem Aethyl ein farbloses Oel, welches bei 180—190° (30 mm) siedet. Auch natriummethylmalonsäures Aethyl giebt ein Oel, das bei 195—210° (30 mm) siedet. Aus einer dieser Verbindungen hoffe ich, das erwünschte 2,3,3-Trimethylcyclopentanon zu bekommen.

Vor einiger Zeit habe ich die genetische Beziehung, α -Campheramidsäure \rightarrow Aminolauronsäure \rightarrow γ -Lauronsäure \rightarrow Campholacton, ermittelt¹⁾. Claisen und Manasse haben gezeigt, dass Isocampher, C₈H₁₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{C:N.OH} \\ \text{CO} \end{array} \right.$, mit Salzsäure behandelt, in α -Campheramidsäure, C₈H₁₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{CO.NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$, übergeführt wird²⁾. Hierdurch wird

bewiesen, dass das Carboxyl der Aminolauronsäure dem Carbonyl des Camphers entspricht. Ich habe auch bewiesen³⁾, dass Aminolauronsäure ein tertiäres Carboxyl, dihydroaminocampholytische Säure aber ein secundäres Carboxyl enthält. Die Formel des Camphers sollte daher



sein. Diese Formel ist, soviel ich weiss, noch nie vorgeschlagen worden. Bouveault hat eine Formel gegeben, in welcher die

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 17, 425; diese Berichte 28, 554.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 71; Amer. Chem. Journ. 16, 507.

³⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 686; diese Berichte 29, 2826.

Stellungen von Carbonyl und Methylen die umgekehrten sind. Alle beide Formeln entsprechen den ersten Formeln der Camphersäure von Perkin (Bouveault).

α -Hydroxydihydroiscampholytische Säure.

(Mit J. W. Shepherd ausgearbeitet.)

Wenn man den Aethylester der α -bromdihydroiscampholytischen Säure mit einer wässrigen Lösung von Baryumhydroxyd einige Tage lang bei einer Temperatur von 30—40° schüttelt, wird er zum grössten Theil in *cis*-campholytische Säure zurückverwandelt. Etwa 10 pCt. aber werden in α -hydroxydihydroiscampholytische Säure übergeführt. Nach Fällung der *cis*-campholytischen Säure mit Salzsäure bleibt die Hydroxysäure hauptsächlich in der Mutterlauge und wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Säure wurde aus Ligroin oder aus Benzol umkrystallisirt. Sie ist schwer löslich in Wasser und Ligroin, mehr löslich in Benzol und krystallisirt in Nadeln, welche bei 112° schmelzen.

0.2462 g Sbst.: 0.2038 g H₂O, 0.5600 g CO₂.

0.1562 g Sbst.: 0.1311 g H₂O, 0.3600 g CO₂.

C₉H₁₃O₃. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. \approx 62.03, 62.85, \approx 9.20, 9.32.

Wenn diese Säure mit Bleihydroxyd und verdünnter Schwefelsäure gekocht wird, so geht ein Keton, C₈H₁₄O, mit dem Wasserdampf über. Dieses Keton siedet bei 167—169° und hat ein specifisches Gewicht von 0.8956, $\frac{200}{40}$.

Diese Constanten wurden mit einer sehr kleinen Menge von Material ermittelt und sind nicht sehr genau, aber wenn man sich erinnert, dass 3,5-Dimethylcyclohexanon bei 181—182° siedet und ein specifisches Gewicht von 0.8994, $\frac{170}{40}$, hat¹⁾, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dieses Keton ein Derivat des Cyclopentanons ist. Das Keton ist fast unlöslich in Wasser und hat einen pfefferminzähnlichen Geruch.

Das Oxim des Ketons krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, welche bei 104° schmelzen²⁾. Der Geruch ist gleich dem des Campheroxims.

0.1005 g Sbst.: 10.72 cem N (27°, 684 mm).

C₈H₁₃NO. Ber. N 9.93. Gef. N 10.17.

Wenn die zweite Formel von Perkin für die Camphersäure (siehe oben) richtig ist, sollte dieses Keton sich mit zwei Molekülen von Benzaldehyd condensiren. 0.286 g des Ketons, 0.5 g Benzaldehyd

¹⁾ Knoevenagel, Ann. d. Chem. 297, 164.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 789.

(2 Mol.), 3 cem Alkohol und 0.5 cem Natronlauge (10-proc.) wurden zusammengebracht und über Nacht stehen gelassen. Das Condensationsproduct wurde mit Wasser gefällt, mit Aether aufgenommen und der überschüssige Benzaldehyd unter einem Druck von 30 mm bei 185° überdestillirt. Der Rückstand wog 0.393 g. Berechnet für ein Product aus einem Molekül Benzaldehyd 0.477 g, mit zwei Molekülen Benzaldehyd 0.685 g. Das Condensationsproduct krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 74° schmelzen. 0.1227 g Sbst.: 0.3758 g CO₂, 0.0935 g H₂O.

C₁₅H₁₈O. Ber. C 84.11, H 8.41.

C₂₂H₂₂O. " » 87.42, " 7.28.

Gef. » 83.54, » 8.46.

Das Keton hat sich demnach mit nur einem Molekül Benzaldehyd condensirt, und die zweite Formel von Perkin scheint ausgeschlossen zu sein.

Die Einzelheiten dieser Versuche werden im American Chemical Journal erscheinen.

Terre Haute, U. St. A.

Rose Polytechnic Institute, 26. Juli 1899.

863. H. v. Pechmann und Eugen Seel: Ueber die Addition von Diazomethan an Chinone¹⁾.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August.)

Lässt man in eine ätherische Diazomethanlösung eine ätherische Lösung von Chinon ausfließen, so entsteht, wie schon früher²⁾ angekündigt wurde, ein heller Niederschlag, welcher sich gelb, roth und endlich braun färbt und nach dem Abfiltriren und Trocknen sich nicht immer, aber in der Regel unter Ausstossung eines übelriechenden Rauches in eine schwarze kohlige Masse verwandelt. Der Körper scheint eine Diazoverbindung zu sein. Von seinen Umwandlungsproducten wurde bis jetzt dasjenige studirt, welches daraus beim Aufbewahren unter Aether entsteht, oder wenn man, ohne abzufiltriren, durch Schütteln in verdünnter Natronlauge aufnimmt und daraus durch eine Säure wieder ausfällt.

Die Verbindung bildet ein farbloses Pulver und besteht aus den Elementen von 1 Mol. Chinon und 2 Mol. Diazomethan. Sie enthält zwei durch Metalle, Alkyle und Acyle vertretbare Wasserstoffatome, ferner zwei Ketogruppen. Im Uebrigen scheiterte die unmittelbare Unter-

¹⁾ 15. Mittheilung über Diazomethan. ²⁾ Diese Berichte 28, 860.

suchung der neuen Substanz an ihrer ganz ausserordentlichen Beständigkeit, indem sie z. B. weder durch heisses Permanganat noch durch Kochen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, selbst rauchender, wesentlich angegriffen wird.

Ein dem vorstehenden ähnliches Product wurde aus α -Naphtochinon und Diazomethan erhalten, an dessen Bildung 1 Mol. Naphtochinon und nur 1 Mol. Diazomethan beteiligt sind. Auch dieses, zuerst äusserst unbeständig, besitzt schliesslich eine so grosse Widerstandsfähigkeit, dass es zur Untersuchung ungeeignet ist.

Wir suchten nun nach einer ähnlichen Verbindung, in welcher das Kohlenstoffskelett des Chinons, woran Diazomethan addirt wird, durch Oxydation zerstört werden kann, ohne dass dabei der Theil des Moleküles, an dessen Bildung das Diazomethan theilnimmt, eine wesentliche Veränderung erleidet; es war zu erwarten, dass die Natur des Oxydationsproductes einen Schluss erlaubt auf den Mechanismus der Reaction und die Art und Weise, in welcher Diazomethan angelagert wird. Als ein zu diesem Zweck geeignetes Material erwies sich das Additionsproduct von Diazomethan an Naphtazarin; dieses hat uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in vorzüglicher Qualität zur Verfügung gestellt, wofür wir derselben unseren Dank aussprechen.

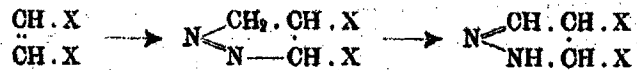
Bevor wir das Naphtazarin der Einwirkung von Diazomethan unterworfen, verwandelten wir es in seine Diacetylverbindung, zum Schutze vor der Methylierung, und trugen letztere in eine ätherische Lösung des Diazokörpers ein. Es fanden die gewöhnlichen Erscheinungen statt. Der Niederschlag liefert eine schön krystallisirende Triacetylverbindung. Als diese durch Permanganat oder zweckmässiger durch Salpetersäure oxydirt wurde, entstand eine Säure, welche beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Pyrazol zerfiel. Die Säure ist die bisher noch unbekannte 4.5-Pyrazoldicarbonsäure; dies wurde bewiesen durch Identificirung mit der Säure, welche man durch Oxydation und Verseifung des 4.5-Pyrazolindicarbonsäureesters¹⁾ (aus Fumarsäureester und Diazomethan) erhält:



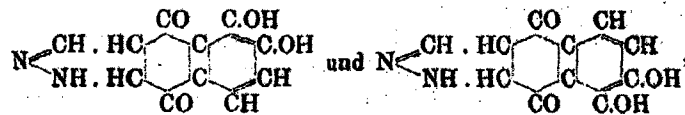
Die Entstehung einer Pyrazoldicarbonsäure durch Oxydation des Condensationsproductes aus Naphtazarin und Diazomethan ist kaum anders, als durch die Annahme zu erklären, dass in dem letzteren der Pyrazolring präformirt ist. Dann muss aber das Diazomethan sich an das Chinon in derselben Weise addiren wie z. B. an Fumarsäureester, nämlich an die zwischen zwei Ketogruppen befindliche Doppel-

¹⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 27, 1890.

bindung. Man muss annehmen, dass dabei zuerst ein Diazoanhydrid entsteht, welches sich nachher in den Pyrazolring umlagert, ebenso wie bei Fumarsäureester ($\text{COOCH}_3 = \text{X}$):



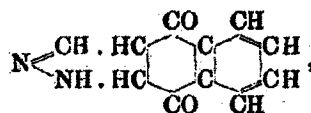
Während in diesem Fall die Umlagerung so glatt und rasch verläuft, dass der intermediäre Diazokörper sich der Beobachtung entzieht, treten die Additionsproducte der Chinone zunächst als unbeständige Diazoverbindungen auf, die langsam und allmählich in Pyrazolderivate übergehen. Für die Verbindung aus Naphtazarin kommt man schliesslich zu folgenden zwei Formeln, die sich nur durch die relative Stellung der zwei Naphtazarinhydroxyle unterscheiden:



und wovon vielleicht die erstere die wahrscheinlichere ist.

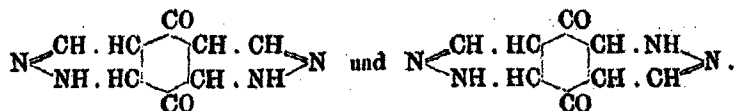
Beide Formeln lassen die Entstehung von Pyrazoldicarbonsäure durch Oxydation erwarten, welche ja auch thatsächlich erhalten worden ist.

Was die Nomenclatur betrifft, so kann man die Verbindung u. a. auffassen als ein unsymmetrisches Doppelketon oder als ein Derivat des noch unbekanntes Naphtopyrazols; wir geben der letzteren Auffassung den Vorzug und nennen den Körper Dioxydiketonaphtodihydropyrazol. Das zweifellos analog constituirte Additionsproduct aus α -Naphtochinon und Diazomethan:



ist dann Diketonaphtodihydropyrazol.

Ueberträgt man die vorstehenden Anschauungen auf das Additionsproduct aus Benzochinon und 2 Mol. Diazomethan, so gelangt man dafür zu zwei sich durch die relative Stellung der Stickstoffatome unterscheidenden Formeln:



Vielleicht verdient davon die erstere wegen ihrer Symmetrie den Vorzug, worüber aber unmittelbare experimentelle Anhaltspunkte nicht vorliegen.

Die Verbindung ist danach als ein Derivat des Benzodipyrazole — andere Abkömmlinge desselben kennt man durch v. Rothenburg¹⁾ und Böniger²⁾ — aufzufassen und kann als Diketobenzo-disdihydropyrazol bezeichnet werden. Die Formel enthält zwei Kohlenoxydgruppen, wie es das Auftreten eines Diphenylhydrazons verlangt. Die Träger der sauren Eigenschaften sind die Imidgruppen, diese nehmen auch Alkyl und Acyl auf; dasselbe gilt natürlich für Naphtoverbindungen. Die Farblosigkeit der neuen Körper spricht nicht gegen die Anwesenheit der Ketogruppen, weil Diketoexamethylen, welches man ja als Muttersubstanz derselben betrachten kann, auch farblos ist; ferner ist z. B. das nach ähnlichem Typus zusammengesetzte, zwei Carbonylgruppen enthaltende Pyrocoll eine farblose Substanz.

β -Naphtochinon reagirt ebenfalls mit Diazomethan, wobei bisher nur ein zähflüssiges Oel erhalten wurde.

Experimentelles.

Diketobenzo-disdihydropyrazol.

Höchstens je 2.5 g Chinon werden in Aether gelöst und allmählich in eine eiskalte, ätherische Diazomethanlösung aus 10 ccm Nitrosomethylurethan gegossen. Alsbald fällt ein weisser, bald gelblich werdender Niederschlag aus, der, abfiltrirt, an der Luft braunroth wird und, sobald er trocken ist, gewöhnlich unter Rauchentwicklung verpufft. Lässt man den Niederschlag 1—2 Tage unter Aether an einem kalten Ort stehen, so lässt er sich nach dem Abfiltriren trocknen, ohne zu verpuffen.

Am zweckmässigsten ist folgendes Verfahren. Das Reaktionsgemisch wird 5—10 Minuten nach dem Zusammengiessen mit $\frac{1}{3}$ Volum Alkohol versetzt und nach einstündigem Stehen bei 0° langsam in lebhaft geschüttelte, verdünnte Natronlösung gegossen, im Scheidetrichter getrennt und die braunrothe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der flockige, grauweisse Niederschlag kann mittels guten Filtrirpapiers abgenutzt und ausgewaschen werden. Dann wird er in wenig verdünnter Natronlauge aufgenommen und die Lösung mit dem nämlichen Volum 30-proc. Natronlauge versetzt, worauf namentlich in der Kälte ein Krystallbrei eines gelben Natriumsalzes entsteht, das über gehärtetem Papier abgesaugt und ungewaschen

¹⁾ Diese Berichte 27, 472.

²⁾ Diese Berichte 22, 2845 Anm.; cf. Nef, Am. Chem. Journ. 12, 392.

auf Thon gebracht wird. Ausbeute ca. 35 pCt. der Theorie. Aus der Lösung des Natriumsalzes in Wasser fällt durch Ansäuern die neue Verbindung in weissen Flocken aus, die beim Aufkochen pulverig werden. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit kann sie nicht umkrystallisirt werden. Wir haben sie daher in concentrirter Salpetersäure gelöst und durch Wasser wieder abgeschieden (1. Analyse), oder besser in die unten beschriebene Diacetylverbindung verwandelt und aus dieser wieder regenerirt (2. Analyse).

$C_8H_8O_3N_4$. Ber. C 50.0, H 4.2, N 29.1.
Gef. » 49.4, 49.6, » 3.0, 3.7, » 29.2.

Farbloses Pulver. Fängt bei 280° an, sich zu schwärzen und ist bei 300° zersetzt. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Essigsäureanhydrid löst es beim Kochen unter Bildung einer Acetylverbindung. Aus heisser, starker Salpetersäure kann es umkrystallisirt werden. In Alkalien mit gelber Farbe löslich; aus dieser Lösung fallen concentrirte Alkalien feine gelbe Nadeln. In Soda nur beim Kochen unter Gelbfärbung löslich; beim Erkalten tritt wieder Entfärbung ein und die Verbindung krystallisirt in mikroskopischen Wärrchen aus.

Die Lösung der Alkalisalze wird durch Silbernitrat gefällt; der Niederschlag liefert mit Jodmethyl ein alkalionlösliches Product. Oxydations- und Reductions-Mittel waren ohne Einwirkung.

Diacetylverbindung.

Kocht man vorstehende Verbindung mit 10—12 Theilen Essigsäureanhydrid, so geht sie allmählich in Lösung, während gleichzeitig das Diacetylderivat ausfällt. Nach ca. $\frac{3}{4}$ Stunden fügt man etwas Eisessig hinzu, lässt erkalten und saugt ab. Zur Reinigung krystallisirt man aus einem heissen Gemisch gleicher Volumina Essigsäureanhydrid und Eisessig um und wäscht schliesslich successive mit Eisessig, Alkohol und Aether.

Farblose, gelbstichige Nadeln, färben sich über 300° braun. Unlöslich in den gewöhnlichen Solventien. Schon durch verdünnte Alkalien momentan verseift.

$C_{12}H_{12}O_4N_4$. Ber. C 52.2, H 4.3, N 20.2.
Gef. » 52.1, 52.5, 52.4, » 4.0, 4.1, 3.7, » 20.4.

Diphenylhydrazon.

2 g Diketobenzodisidihydropyrazol wurden in 20 g Phenylhydrazin gelöst und die Lösung 2—3 Minuten im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Essigsäure versetzt, der Niederschlag abgesaugt und zuerst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen. Ausbeute 2.5 g. Löst man in heissem Aceton, fügt das nämliche Volum Benzol zu und destillirt die Hälfte des Acetons ab, so erhält man

das Hydrazon als gelbes, mikrokristallinisches Pulver. Schmp. 266°. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rein blau. Die Lösung in Essigsäure wird durch Eisenchlorid zuerst roth gefärbt, nachher entsteht ein rothbrauner Niederschlag.

$C_{20}H_{10}N_2$. Ber. C 64.5, H 5.3, N 30.1.
Gef. » 64.9, » 4.7, » 29.8.

Diketonaphto-dihydropyrazol.

In die ätherische Lösung von Diazomethan aus 6 ccm Nitrosomethylurethan giesst man bei 0—5° die Lösung von 4 g α -Naphtochinon in Aether. Nach kurzer Zeit entsteht ein weisser, nachdunkelnder Niederschlag, welcher das Verhalten des entsprechenden Naphtochinonabkömmlings zeigt. Er wurde abfiltrirt, dreimal mit Aether gespült und, bevor er trocken werden konnte, mit der 80-fachen Menge Eisessig aus dem Filter gespült und bis zur Lösung erhitzt. Beim Erkalten entstehen farblose Nadeln, deren Menge 80 pCt. der Theorie beträgt. Für die 1. Analyse wurde aus 40-procentiger Salpetersäure, für die 2. aus Alkohol, für die 3. zuerst aus Salpetersäure, dann aus Eisessig umkrystallisirt.

$C_{11}H_8O_2N_2$. Ber. C 66.0, H 4.0, N 14.0.
Gef. » 66.2, 66.1, 65.8, » 3.9, 3.5, 3.8, » 14.4, 14.1.

Mol.-Gew. in Phenol. Ber. 200. Gef. 178.

Farblose Nadelchen aus Eisessig, die beim Erhitzen sublimiren. Bei 280° schwärzen sie sich, sodass ein Schmelzpunkt nicht beobachtet werden konnte. In allen Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in Pyridin. Von Alkalien mit grüngelber Farbe, von Sodalösung erst beim Kochen aufgenommen. Das Silbersalz liefert mit Jodmethyl einen alkalionlöslichen Aether. Oxydations- und Reductions-Mittel sind ohne Einwirkung. In chloroformischer Suspension mit Brom versetzt, entsteht ein rother, krystallinischer Niederschlag, der aus einem Bromadditionsproduct besteht, welches an der Luft in seine Componenten zerfällt.

Monobenzoylverbindung.

Nach Schotten-Baumann dargestellt. Verfilzte Nadeln aus viel kochendem Alkohol. Leicht löslich in Chloroform. Schmp. 185°.

$C_{19}H_{13}O_2N_2$. Ber. C 71.0, H 8.9, N 9.2.
Gef. » 71.3, » 8.4, » 9.3.

Monophenylhydrazon.

Entsteht beim Aufkochen mit der fünffachen Menge Phenylhydrazin. Nachher behandelt man mit verdünnter Essigsäure, saugt ab und wäscht mit Alkohol und Aether. Ziegelrothe, verfilzte Nadel-

chen aus kochendem Eisessig. Schmp. 272° unter Zersetzung. In den meisten Solventien schwer löslich. Von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe aufgenommen. In Alkalien erst beim Erwärmen mit brauner, in alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grüner Farbe löslich, die auf Zusatz von Wasser in Braun umschlägt. — Dass Diketonaphtodihydropyrazol nur mit 1 Mol. Phenylhydrazin reagirt, spricht nicht gegen die Anwesenheit von zwei Carbonylgruppen, weil auch andere Diketoverbindungen diese Eigenschaft besitzen.

Monoxim.

Die schwach alkalische Lösung des Naphtoketopyrazols wurde mit überschüssiger Hydroxylaminchlorhydratlösung 6 Stunden erwärmt. Beim Ansäuern fiel ein gelblicher Niederschlag aus, der aus Eisessig oder Pyridin umkrystallisirt wurde. Nadelchen, Schmp. 276°, mit 1 Mol. Krystallwasser aus verdünntem Pyridin. Die alkalische Lösung ist gelb.

$C_{11}H_9O_3N_2$. Ber. C 56.6, H 4.7, N 18.0, H_2O 7.7.
Gef. » 56.4, » 4.1, » 18.2, 18.0, » 7.2.

Dioxydiketonaphto-dihydropyrazol.

Diese schöne Verbindung entsteht durch Verseifung der unten beschriebenen Acetylverbindungen durch Säuren oder Alkalien. Am zweckmässigsten löst man das Acetylderivat in heissem Eisessig, fügt 1 Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure zu und erwärmt bis die zuerst grüne Lösung über Gelb in Orange übergegangen ist. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei feiner, verfilzter, orangerother Nadelchen, die aus Eisessig oder verdünntem Pyridin umkrystallisirt werden können. Die Substanz besitzt grosses Sublimationsvermögen. Schmp. 300°. In allen Lösungsmitteln schwer löslich; die geringsten Mengen ertheilen denselben gelbgrüne Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe und braungelber Fluorescenz, während die Schwefelsäurelösung des Naphtazarins blauroth ist und keine Fluorescenz besitzt. Die alkalische Lösung ist fuchsinroth, die des Naphtazarins dagegen bekanntlich blau.

Diacetyldioxydiketonaphto-dihydropyrazol.

Je 3 g Diacetylnaphtazarin werden in Chloroform gelöst und bei 0° in ätherisches Diazomethan aus 3 cem Nitrosomethylurethan gegossen. Die Mischung färbt sich dunkelroth und nach einiger Zeit entsteht ein gelblicher Niederschlag. Nach 2-tägigem Stehen wird abfiltrirt und aus Aceton umkrystallisirt. Nadeln, Schmp. 175°. Ausbeute 50 pCt. — In den meisten Solventien schwer löslich, ausser in

Pyridin oder heissem Eisessig. Die alkalische Lösung ist violet, Säuren fällen daraus die freie Dioxyverbindung in rothen Flocken. Die Verbindung ist schwer zu reinigen.

$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 57.0, H 3.8, N 8.9.
Gef. » 56.4, 56.9, » 3.4, 3.4, » 8.6.

Triacetylderivat.

Diese Verbindung, in welcher zwei Acetyls an Sauerstoff, eines an Stickstoff gebunden ist, zeichnet sich vor den bisher beschriebenen Verbindungen durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus. Man erhält sie durch Auflösen der Diacetylverbindung in der 10-fachen Menge Eisigsäureanhydrid nach dem Hinzufügen von Alkohol als gelbe Krystallmasse, die aus kochendem Eisessig in grünstichigen Blättchen krystallisiert, welche bei 173° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen.

Sehr schwer löslich; am leichtesten in Pyridin. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist fuchsinroth. Durch Säuren oder Alkalien leicht verseift. Die Lösung in wenig Alkali ist gelbroth und wird durch mehr Alkali fuchsinroth.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 57.0, H 3.8, N 7.8.
Gef. » 57.5, 56.9, » 3.5, 3.6, » 8.0, 8.3.

Pyrazol-4.5-dicarbon säure.

1. Durch Oxydation des vorstehenden Triacetates. Die Wahl des Oxydationsmittels ist auf das Oxydationsproduct ohne Einfluss; auch ist es gleichgültig, ob man in alkalischer oder saurer Lösung arbeitet. Am einfachsten ist es, das Triacetat mit der 20—30-fachen Menge ca. 13-procentiger Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.38 und 2 Vol. Wasser) zu kochen, bis eine farblose, klare Lösung entstanden ist, aus welcher nach längerem Stehen die Säure in weissen wolligen Nadelchen auskrystallisiert. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine weitere Menge gewonnen werden. Sie wird aus ca. 30 Theilen heisser, ca. 13-procentiger Salpetersäure umkrystallisiert. Weisse glänzende Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die schon an der Luft verwittern und matt werden. Schmp. 260° unter Gasentwicklung.

$C_5H_4O_4N_2, H_2O$. Ber. C 34.5, H 3.4, N 16.1, H_2O 10.3.
Gef. » 34.4, » 4.0, » 16.4, » 10.5 im Mittel.

Die Säure ist in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer durchsichtigen Gallerte, was äusserst charakteristisch ist. In Alkohol ist sie leicht löslich, ohne wieder daraus zu krystallisiren. Schwerlöslich ist sie in Aether, unlöslich in Chloroform. Wir konnten sie nur aus mässig verdünnter Salpetersäure umkrystallisiren.

2. Aus Pyrazolin-4.5-dicarbon säuremethylester. Die Darstellung der Pyrazoldicarbon säure aus diesem Ester hatte deren Identification zum Zweck. Man erhält sie am einfachsten durch Kochen des Esters mit 20-procentiger Salpetersäure, wodurch gleichzeitig oxydirt und verseift wird. Die Isolirung geschieht, wie oben beschrieben.

Man kann aber obigen Ester auch zunächst durch Oxydation mit Brom nach E. Buchner ¹⁾ in Pyrazol-4.5-dicarbon säureester (s. u.) überführen und dann erst mit Säuren oder Alkalien verseifen.

$C_6H_4O_2N_2, H_2O.$ Ber. N 16.1, H_2O 10.3.
Gef. » 15.9, » 10.7.

Pyrazol-4.5-dicarbon säuremethylester.

Pyrazolin-4.5-dicarbon säureester ²⁾ wird in ca. 6 Theilen Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und bei 0° allmählich mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Brom versetzt, wobei momentan Entfärbung stattfindet. Dann wird durch einen trocknen Luftstrom zur Trockne gebracht, mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Weisse verfilzte Nadeln, Schmp. 141°. In den meisten Lösungsmitteln löslich. Von Soda ohne Kohlen säureentwicklung aufgenommen.

$C_7H_4O_4N_2.$ Ber. C 45.6, H 4.3, N 15.2.
Gef. » 45.3, » 4.5, » 15.2.

Pyrazol.

Erhitzt man die Pyrazoldicarbon säure in einem Fractionirkölbchen über den Schmelzpunkt, so entweicht Kohlendioxyd und in der Vorlage ist ein weisses Krystallpulver und ein allmählich erstarrendes Oel. Letzteres ist Pyrazol. Es krystallisirt aus Ligroin in glasglänzenden Prismen vom Schmp. 69—70°. Die wässrige Lösung zeigt neutrale Reaction. Das Pikrat schmilzt bei 160°. Sublimat oder Silberacetat gaben auf Zusatz von Ammoniak weisse Fällungen.

Die angeführten Pyrazolderivate werden von Hrn. E. von Krafft näher untersucht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 273, 246.

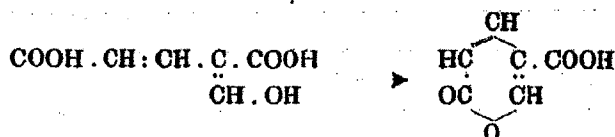
²⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 27, 1890.

364. H. v. Pechmann: Ueber ein Condensationsproduct
der Glutaconsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität
Tübingen.]

(Eingegangen am 11. August)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Max Hauser¹⁾ eine neue Untersuchung über die Cumalinsäure ausgeführt, welche zu einer interessanten, mit der Cumalinsäure isomeren Verbindung geführt hat, über welche demnächst berichtet werden soll. Im Anschluss an diese Untersuchung wurde u. a. der Versuch gemacht, den Ester der Oxymethylglutaconsäure, als deren δ -Lacton die Cumalinsäure anzusehen ist,



unmittelbar durch Condensation von Glutaconsäureester mit Ameisenester darzustellen. Unter den gewählten Bedingungen fand zwar eine Reaction statt, aber gegen die Erwartung ohne Betheiligung des Ameisenesters. Es entstand durch Vereinigung zweier Moleküle Glutaconsäureester, ein mit dem letzteren polymerer Ester.

Mol.-Gew. im erstarrenden Benzol: Ber. 316. Gef. 298, 292, 296.

Die Verbindung bildet ein zähflüssiges, unter 22 mm Druck bei 224° siedendes Oel. Durch Verseifung erhält man daraus eine schön krystallisirende Säure, welche nach dem Vorstehenden die doppelte Molekulargröße wie die Glutaconsäure haben muss.

Sie krystallisirt in weissen Prismen, die bei 207° unter Zersetzung schmelzen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Ber. C 46.2, H 4.6.

Gef. > 46.0, 46.2, > 4.9, 4.8.

Die Untersuchung der Reaction, bei deren Auffindung ich mich der hilfreichen Unterstützung des Hrn. Dr. Andreas Jacobi zu erfreuen hatte, wird im nächsten Semester fortgesetzt.

¹⁾ Ueber Isocumalinsäure; Inauguraldissertation, Tübingen 1898.

365. Georg Wagner und W. Brickner:
 Ueber die Beziehung der Pinenhaloïdhydrate zu den Haloïd-
 anhydriden des Borneols.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität
 Warschau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Das von allen, aus Terpentingöl dargestellten Verbindungen unter dem Namen »künstlicher Campher« am längsten bekannte Pinenhydrochlorid ist Gegenstand vieler Untersuchungen und Besprechungen gewesen, und dessen ungeachtet bleibt seine Stellung zu den anderen campherbildenden Chloriden, $C_{10}H_{17}Cl$, unaufgeklärt. Ganz allgemein wird dasselbe für eine mit den Chloranhydriden der Borneole structurisomere Verbindung angesprochen, wenn man sich jedoch nach den Gründen, welche eine solche Anschauung stützen könnten, umschaut, so findet man, dass solchen jegliche Beweiskraft abgeht. Da nun aber die Aufklärung der Natur des Pinenhydrochlorids für die Erkenntniss der Beziehungen der Pinengruppe zu der Camphergruppe von keiner geringen Bedeutung sein kann, so hat der Erste von uns schon seit mehreren Jahren die Ausführung einer Reihe von Untersuchungen, welche die Ausfüllung dieser Lücke in der Terpenchemie bezweckten, veranlasst. Zu solchen Untersuchungen gehört auch die gegenwärtige. —

Nach ihrem Ursprunge unterscheidet man zur Zeit vier Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}Cl$, welche durch Salzsäureabspaltung in Camphen übergehen. Es sind dies: Pinenhydrochlorid, Camphenhydrochlorid, Isobornylchlorid und das sogenannte Bornylchlorid. Die beiden ersten wurden von Anfang an scharf unterschieden. So ist die aussergewöhnliche Beständigkeit des Pinenchlorhydrats schon von Butlerow¹⁾ erkannt worden, indem er gezeigt hatte, dass diese Verbindung selbst bei $150-160^{\circ}$ von Wasser und Alkohol nur sehr unvollkommen zersetzt wird. Eingehend ist der Sachverhalt aber erst von Riban studirt worden²⁾. Derselbe fand, dass, wenn man die beiden Chloride unter ganz gleichen Bedingungen mit dem Fünfundzwanzigfachen ihres Gewichts Wasser auf 100° erhitzt, das Pinenhydrochlorid an dasselbe nach 15 Stunden weniger als 6 pCt. seines Salzsäuregehalts abgibt, während Camphenhydrochlorid nach 12.5 Stunden bereits 95.5 pCt. desselben verliert. Wasser von gewöhnlicher Temperatur übt, nach Riban, auf das Pinenhydrochlorid gar keine Wirkung aus, wogegen die Camphenverbindung auch von solchem verändert wird. Pinenchlorhydrat giebt

¹⁾ Jahresber. f. 1856, 603.

²⁾ Ann. Chim. Phys. 1875 [5], 6, 5 und 215.

keine Fällung mit Silbernitrat, wohl aber das Camphenhydrochlorid. Letzteres wird durch zwanzigstündiges Erhitzen mit weingelstiger Kalilauge auf 100° vollständig entchlort, während die Entchlörung des Pinenechlorhydrats erst nach dem Erhitzen auf 175—180° nach 65 Stunden gelingt. In der Pinenverbindung ist also die Salzsäure viel fester, als in der Camphenverbindung, gebunden. Dahingegen kann nach Jünger-Klages¹⁾ und nach Reychler²⁾ ein Unterschied zwischen der Letzteren und dem Isobornylchlorid, welches aus Isoborneol vermittelt Phosphorpentachlorid oder Salzsäure sich darstellen lässt, nicht wahrgenommen werden. Dies war, nach Reychler's Meinung, auch voranzusehen, weil durch Anlagerung organischer Säuren an das Camphen die Ester des Isoborneols entstehen und daher das Anlagerungsproduct von Salzsäure an dieses Terpen das entsprechende Chloranhydrid sein muss. Nicht so einfach ist das richtige Verhältniss des Isobornylchlorids zu dem sogenannten Bornylchlorid zu ermitteln. Unter dieser Benennung versteht man bekanntlich das Einwirkungsproduct von Fünffach-Chlorphosphor auf Borneol, welches von Kachler³⁾ dargestellt und dann von diesem in Gemeinschaft mit Spitzen⁴⁾ einem vergleichenden Studium mit Camphenhydrochlorid unterzogen worden ist. Da sich hierbei herausgestellt hatte, dass beide Verbindungen den gleichen Schmelzpunkt (157°) haben, gleich leicht und vollkommen von Wasser bei 100° zersetzt werden und das gleiche Verhalten gegenüber Silberacetat und Eisessig aufweisen⁵⁾, so haben die Genannten sich für die Identität derselben ausgesprochen. In neuerer Zeit sind diese Verbindungen von Neuem von Jünger und Klages verglichen worden. Sie erhielten aus beiden durch Erwärmen mit Eisessig Isobornylacetat und durch Einwirkung von Brom und darauffolgende Behandlung der Reactionsproducte mit Chinolin⁶⁾ das gleiche Bromcamphen, erklärten

¹⁾ Diese Berichte 29, 544.

²⁾ Diese Berichte 29, 697.

³⁾ Ann. d. Chem. 197, 92.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 200, 340.

⁵⁾ Die letztere Reaction, welche in der Kälte eingeleitet und zuletzt durch zehnstündiges Erwärmen auf 70° unterstützt worden war, hat ihnen neben Camphen einen bei 220—230° siedenden Ester geliefert. Dieser Ester gab bei der Verseifung einen Alkohol vom Schmp. 200°, welchen sie, da zu jener Zeit Isoborneol noch unbekannt war, für Borneol ansprachen, der aber nach unserem jetzigen Wissen jedenfalls Isoborneol war.

⁶⁾ I. c. Die Genannten fassen das Einwirkungsproduct von Brom auf die Chloride, welches sie nicht näher untersucht haben, als $C_{10}H_{16}ClBr$ auf; Godlewski hat jedoch im hiesigen Laboratorium am Isobornylchlorid dargethan, dass diese Auffassung nicht richtig ist, da das besagte Product sich als Camphendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$ vom Schmp. 90—90.5°

Ber. Br 54.05. Gef. Br 53.86, 53.91, 53.86.

zu erkennen gegeben hat. Die Reaction verläuft also in der Weise, dass von dem Isobornylchlorid zuerst Salzsäure sich abspaltet und dann Brom an

sich aber dessenungeachtet, anscheinend nur aus dem Grunde, dass die eine Verbindung aus Borneol und die andere aus Isoborneol stammte, für die Stereoisomerie derselben. Dieser Meinung hat sich auch Reychler angeschlossen; wir dagegen hielten sie für sehr unwahrscheinlich und zwar aus den folgenden Gründen. Aus den Arbeiten von Haller, Bertram-Walbaum und Bouchardat-Lafont weiss man, dass Borneol von Isoborneol scharf unterschieden ist. So hat Haller¹⁾, welchem wir die Reingewinnung und die erste eingehende Untersuchung des von Montgolfier²⁾ entdeckten Isoborneols verdanken, gezeigt, dass diese von ihm als »Isocamphol« oder »Camphol β « bezeichnete und als stereoisomer mit Borneol ausgesprochene Verbindung vom letzteren unter anderem sich dadurch unterscheidet, dass sie beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° leicht in Camphen und Wasser gespalten wird, während Borneol unter denselben Bedingungen das bei 30° schmelzende Acetat liefert. Bertram und Walbaum³⁾, welche einige Jahre darauf mit dem Isoborneol von Haller das Verseifungsproduct der Ester, welche entstehen, wenn Camphen mit organischen Säuren für sich (Lafont)⁴⁾, oder in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, identifiziert haben, führten als weitere Unterscheidungsmerkmale dieser Alkohole an, dass Isoborneol sowohl beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, als auch mit Benzol und Zinkchlorid, leicht in Wasser und Camphen zerfällt und beim Erwärmen mit methyl- und äthylalkoholischer Schwefelsäure in die correspondirenden Aether umgewandelt wird, während Borneol unter denselben Bedingungen unverändert

das entstehende Camphen angelagert wird. Daraus folgt, dass die von Marsh (Proc. Chem. Soc. 15, 54) gemachte Annahme, zufolge derer Camphendibromid, nicht durch directe Anlagerung von Brom an Camphen, sondern auf dem Wege der Substitution aus Camphenhydrobromid entstehen soll, sich nicht bestätigt. Beiläufig mag auch erwähnt werden, dass Godlewski, wie bereits auf der im vorigen Herbst in Kijew stattgehabten Naturforscherversammlung mitgeteilt worden ist, Camphendibromid in einer Ausbeute von 56 pCt. des Theoretischen gewinnt, indem er zu dem abgekühlten Gemisch von 32 g Brom und 26 g Aether die Auflösung von 26 g Camphen in 52 g einer aus gleichen Theilen Aether und Amylalkohol bereiteten Mischung hinzutröpfelt, das Reactionsproduct dann in eine flache Schale ausgiesst und der freiwilligen Verdunstung, wobei die Krystallisation schon nach ca. 10 Minuten beginnt, überlässt. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin wird das Bromid rein erhalten und schmilzt dann bei 91—91.5° (Ber. Br 54.05; Gef. Br 53.68 und 54.06).

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 1892 [6], 27, 417—428.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [5], 14, 13.

³⁾ Journ. prakt. Chem. 1894, 49, 1.

⁴⁾ Ann. Chim. Phys. [6], 15, 172.

bleibt. Nach Bouchardat und Lafont¹⁾ endlich weisen die in Rede stehenden Alkohole den gleichen Unterschied auch beim 24-stündigen Erhitzen für sich auf 250° auf, indem Borneol dadurch nicht verändert, Isoborneol aber in Camphen und Wasser gespalten wird. Man sieht also, dass Isoborneol durch grosse Neigung zur Wasserabspaltung ausgezeichnet ist, im Borneol dagegen die Elemente des Wassers sehr fest gebunden sind. Danach ist zu erwarten, dass dieser scharfe Unterschied auch in den Chloranhydriden dieser Alkohole bestehen bleiben und dass das Chloranhydrid des Borneols von der Isobornylverbindung durch relativ grosse Beständigkeit sich auszeichnen wird. Da nun aber eine solche Eigenschaft dem Einwirkungsproduct von Fünffachchlorphosphor auf Borneol abgeht; so ist, nach unserem Dafürhalten, anzunehmen, dass diese Reaction unter Atomumlagerung sich vollzieht und die Entstehung, nicht des Bornylchlorids, sondern Isobornylchlorids, oder eines Gemenges dieser Chloride, in welchem jedoch das letztere den bei Weitem überwiegenden Bestandtheil ausmacht, veranlasst.

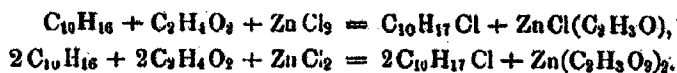
Was endlich die Stellung des Pinenchlorhydrats zu den Haloidanhydriden der Borneole anbetrifft, so ist vor Allem hervorzuheben, dass Berthelot²⁾ aus thermochemischen Daten gefolgert hat, dass dieses Chlorid dem Camphen näher steht, als dem Pinen, da seine Bildungswärme aus den Elementen derjenigen des Isobornylchlorids fast gleich kommt, während in den Bildungswärmen der Terpene, aus welchen diese Chloride entstehen, ein Unterschied von ca. 20 Cal. besteht. Der grosse, im Pinen aufgespeicherte Energieüberschuss wird also bei dem Uebergange in das Chlorid frei, und es entsteht eine Verbindung von demselben Energiegehalt, wie die entsprechende der Campherreihe. Gehört nun aber Pinenchlorhydrat der Campherreihe an, so darf in demselben mit grosser Wahrscheinlichkeit das eigentliche Bornylchlorid angesprochen werden, da es ja, wie wir gesehen haben, sich von Isobornylchlorid gerade so unterscheidet, wie von dem wahren Chloranhydride des Borneols zu erwarten ist, indem es sich viel schwerer, als jenes in Salzsäure und Camphen spaltet und überhaupt, ebenso wie Borneol gegenüber Isoborneol, durch grössere Beständigkeit auszeichnet. Zu demselben Schlusse führt auch die folgende Ueberlegung. Bouchardat und Lafont³⁾ haben in einer Reihe von Abhandlungen dargethan, dass Pinen mit verschiedenen organischen Säuren sich zu den Estern des Terpeneols, Fenchols und Borneols vereinigt. Später zeigten sie, dass auch Schwefelsäure an Pinen unter Bildung des

¹⁾ Compt. rend. 118, 249.

²⁾ Compt. rend. 112, 1161 und 118, 1115—1123.

³⁾ Ann. Chim. Phys. [6], 9, 507 und 15, 145; Compt. rend. 118, 551 und 118, 249.

entsprechenden Bornylesters sich anlagert, und Reychler¹⁾ hat darauf dargethan, dass besonders leicht auf dieses Terpen Trichloressigsäure einwirkt und dabei Bornyltrichloracetat in guter Ausbeute liefert. Wenn aber die verschiedenen Säuren mit Pinen sich zu Estern des Borneols vereinigen, so ist es natürlich, die Halogenwasserstoff-anlagerungsproducte an dieses Terpen, welche in Camphen überzugehen befähigt sind, für die entsprechenden Haloïdanhydride anzuspochen. Mit dieser Auffassung übereinstimmend, zeigt ein interessanter von G. Ertschikowsky im hiesigen Laboratorium beobachteter Fall, dass Pinechlorhydrat sogar zugleich mit den Estern des Terpeneols und Borneols entsteht, wenn man zu französischem Terpentinöl und Eisessig Zinkchlorid hinzusetzt und das Gemisch bei Zimmertemperatur einige Tage stehen lässt²⁾. Die Einwirkung erfolgt hierbei wahrscheinlich nach der einen von den beiden Gleichungen:



Alle diese Betrachtungen machten es überaus wahrscheinlich, dass oben angesprochene Vermuthung der Wahrheit nahekommt, und es erübrigte, um sie nachzuweisen, entweder dieses oder jenes Pinenhaloïdhydrat in Borneol überzuführen, oder umgekehrt aus dem letzteren eine mit einem der Pinenhaloïdhydrate identische Verbindung darzustellen. Letzteres ist auch, wie weiter unten gezeigt wird, ge-

¹⁾ Diese Berichte 29, 696.

Reychler empfiehlt diese von grosser Wärmeentwicklung begleitete Reaction unter Abkühlen auszuführen, der Erste von uns hat jedoch in Gemeinschaft mit Ertschikowsky gefunden, dass die Ausbeute mehr als doppelt so gross wird, wenn man das Reaktionsgemisch sich auf 120° erhitzen lässt, dann den Kolben in ein kochendes Wasserbad eintaucht, in demselben aber nur so lange lässt, als das Thermometer noch im Steigen begriffen ist, sodann herausnimmt, nach erneutem Steigen wieder eintaucht und so fort verfährt, bis die Temperatur zu sinken beginnt. Aus 200 g Trichloressigsäure wurden auf diese Weise ca. 60 g Borneol erhalten, während Reychler nur 24 g gewonnen hat. Das Borneol hatte den Schmp. 203.5–204°, gab den bei 29° schmelzenden Essigester, die bei 56° schmelzende Chloratverbindung und liess sich durch Permanganat zu dem bei 174° schmelzenden Campher (Schmelzpunkt des Oxims 116°) und der bei 184–186° flüssig werdenden Camphersäure (Schmelzpunkt des Anhydrids 221–222°) oxydiren.

²⁾ Die Zugabe des Zinkchlorids bewirkt nicht nur die Bildung des Pinenchlorhydrats, sondern beschleunigt auch in hohem Maasse die Reaction zwischen Pinen und Essigsäure. Während nämlich bei Bouchardat-Lafont die Einwirkung 6 Monate andauerte, waren in Anwesenheit des Zinksalzes schon nach 24 Stunden ansehnliche Mengen der Reactionsproducte entstanden.

schehen; wir haben feststellen können, dass die Pinenhaloidhydrate in der That die wahren Bornylhaloidanhydride sind. Zunächst richtete jedoch der Erste von uns sein Augenmerk auf das Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Borneol. Von der oben ausgesprochenen Voraussetzung geleitet, dasselbe sei ein Gemenge von Isobornylchlorid mit Bornylchlorid, veranlasste er Dembizki zu Versuchen, die Gegenwart des letzteren in dem vermutheten Gemenge nachzuweisen.

Das sogenannte Bornylchlorid.

Als Ausgangsmaterial hat zu dieser Untersuchung reines, aus dem bei 29° schmelzenden, von Schimmel bezogenen Acetat regenerirtes Borneol vom Schmp. $204-204.5^{\circ}$ und $[\alpha]_D = -25^{\circ} 30'$ gedient. 350 g desselben wurden nach Wallach's Vorschrift in das Chlorid übergeführt, letzteres aus salzsäurehaltigem Alkohol so lange umkristallirt, bis es den Schmp. 158° und die richtige Zusammensetzung erlangt hatte und schliesslich durch 12 Stunden mit weingeistiger Kalilauge im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dann wurde der Weingeist im Wasserbade abdestillirt und der Rest mit Wasserdampf übergetrieben. Das weingeistige Destillat gab beim Verdünnen mit Wasser reines, chlorfreies Camphen vom Sdp. $158-159^{\circ}$, Schmp. $50-50.5^{\circ}$ und $[\alpha]_D = 87^{\circ} 40'$, während der mit den Wasserdämpfen übergegangene Theil nach dem Entwässern seiner ätherischen Lösung über Pottasche und nach dem Verjagen des Aethers in weiten Grenzen, nämlich zwischen $160-210^{\circ}$, siedete. Aus diesem Gemenge liess sich durch wiederholtes Fractioniren eine zwischen $200-210^{\circ}$ übergehende Fraction, in welcher der künstliche Campher, falls er überhaupt zugegen war, sich angesammelt haben musste, abcheiden. Letztere wurde, da sie, wie auch die jedesmal erhaltenen Destillationrückstände, dunkel gefärbt war, mit diesen zusammen noch ein Mal mit Wasserdampf übergetrieben. Das übergegangene feste Product wog nach dem Abpressen ca. 4.5 g, war sauerstoffhaltig und enthielt 7.17 pCt. Chlor. Ein Theil desselben wurde nun mit dem Fünfundzwanzigfachen seines Gewichts Wasser im geschlossenen Rohr bei 100° durch 24 Stunden erwärmt; in dem resultirenden, von der sauren Lösung getrennten, festen Rückstand wurde wiederum der Chlorgehalt bestimmt und gefunden, dass derselbe von 7.17 pCt. auf 4.94 pCt. gesunken war. Da nun Isobornylchlorid, auf dieselbe Weise behandelt, nach Ribon schon nach 12.5 Stunden seines Chlorgehaltes fast vollständig verlustig wird, so ist aus dem von Dembizki erlangten Ergebnisse zu folgern, dass das Einwirkungsproduct von Fünffachchlorphosphor auf Borneol nicht ausschliesslich aus Isobornylchlorid besteht und, wenn auch in geringer Menge, neben diesem ein dem Wasser bei 100° gegenüber beständiges Chlorid, welches kaum ein anderes als Pinenchlorhydrat sein kann, enthält. Weil aber Letzteres,

wider Erwarten, in reinem Zustände sich nicht abscheiden liess, so wurde von Milobendzki der umgekehrte Versuch, aus dem Pinenchlorhydrat das Borneol zu gewinnen, gemacht.

Pinenchlorhydrat und Kaliumacetat.

Diesen Uebergang wollen Marsh und Stockdale¹⁾ schon realisirt haben, indem sie das Chlorid mit Kaliumacetat und Eisessig im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 250° erhitzen. Sie erhielten nämlich bei dieser Operation festes, bei 154—156° siedendes Camphen und eine flüssige, von 190° an übergehende Verbindung, welche, weil das Verseifungsproduct derselben bei der Oxydation mit Salpetersäure Campher ergeben hat, für Bornylacetat angesprochen wurde. Man sieht aber leicht ein, dass dieses Ergebniss einer zu der Zeit, als Isoborneol noch unbekannt war, ausgeführten Untersuchung zu dem gefolgerten Schlusse nicht ermächtigt, da Campher nicht nur bei der Oxydation des Borneols, sondern auch des Isoborneols entsteht und darum der Ester ebenso gut ein aus dem Camphen secundär entstandenes Isobornylacetat gewesen sein konnte. Um hierüber entscheiden zu können, hat Milobendzki den Versuch wiederholt und auf die von den genannten Autoren angegebene Weise 80 g Pinenchlorhydrat verarbeitet. Das Reactionsproduct wurde mit Wasserdampf übergetrieben und das im Destillate angesammelte Oel (ca. 50 g), von einem höchst unangenehmen, durchdringenden Geruch, abgehoben, entwässert und unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt, wobei das Sieden unter 100° begann und in weiten Grenzen, nämlich bis über 230° hinaus, andauerte. Aus diesem complicirten Gemisch wurden dann durch weiteres Fractioniren, theils unter gewöhnlichem, theils unter vermindertem Luftdruck, die Fractionen: 154—162° (759 mm) und 90—97° (7.5 mm) abgeschieden. Die erstere reducirte, wie auch die niedriger siedenden, Permanganat in der Kälte momentan und lieferte beim Ausfrieren Camphen vom Schmp. 46.5—48.5°. Die andere, ca. 4.5 g betragende Fraction, in welcher der gesuchte Ester enthalten sein musste, wurde verseift und das feste Verseifungsproduct, nach starkem Abpressen, aus Ligroin umkrystallisirt. Das so gewonnene krystallinische Product war jedenfalls kein reines Borneol und hatte vielmehr das Aussehen des Isoborneols, schmolz in offener Capillarröhre, nachdem der weitaus grösste Theil sich verflüchtigt hatte, bei 189—193° und, nach erfolgtem Erstarren der Schmelzprobe, wiederum bei 201.5—203.5°, und lieferte mit Chloral ein Oel, welches nach monatelangem Aufbewahren nicht fest wurde. Das erzielte Resultat war also kein entscheidendes, und da ausserdem diese bei 250° ausgeführte Umwandlung nichts weniger als glatt verlaufen war,

¹⁾ Chem. Soc. 1890, 57, 963.

indem sie niedriger, wie auch höher, als die normalen, siedende Producte in relativ grosser Menge gegeben hat, so erschien sie für Constitutionsbestimmungen nicht geeignet; deshalb wurde versucht, ob es nicht möglich ist, den künstlichen Campher in das Acetat unter gemässigten Temperaturbedingungen überzuführen. Dabei fanden wir bald, dass es in der That schon bei Wasserbadtemperatur das Chlorid in Umsetzung zu bringen gelingt, wenn statt des Kaliumacetats das Silbersalz verwendet wird.

Pinenchlorhydrat und Silberacetat.

Erhitzt man 50 g Chlorid mit dem gleichen Gewicht Silberacetat, 35 g Eisessig und ca. 2 g Wasser am Rückflusskühler im Wasserbade, so lässt sich schon nach zwei Tagen die Bildung beträchtlicher Mengen von Silberchlorid constatiren; um aber die Einwirkung einigermaassen vollständig zu machen, erweist sich ein mehrwöchentliches Erhitzen nöthig. Nachdem auf diese Weise 400 g Chlorid behandelt waren, wurde das Reactionsproduct mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Entwässern der fractionirten Destillation, die abwechselnd unter gewöhnlichem und vermindertem Luftdruck ausgeführt wurde, unterzogen. Dabei liessen sich grosse Mengen Camphen (Sdp. 158—160°, Schmp. 44.5—46° und $[\alpha]_D^{20}$ in 10-procentiger alkoholischer Lösung = -20° 40') und die Fractionen: 1. 220—227° (40 g), 2. 227—229° (26.5 g) und 3. 229—235° (3.6 g) abscheiden. Sie waren chlorfrei, und jede von ihnen wurde für sich verseift. Die Verseifungsproducte besaßen den den Borneolen eigenen, aber zugleich auch an Bittermandelöl erinnernden Geruch und reducirten Permanganat, wenn auch nicht ganz momentan, in der Kälte. Stärker als die übrigen reducirte das aus der dritten Fraction erhaltene Product; auch zeichnete sich dieses vor den anderen durch intensiveren Bittermandelölgeruch aus. Es war also den Borneolen eine ungesättigte Verbindung beigemischt, jedoch, wie aus dem zur Oxydation verbrauchten Permanganat zu schliessen war, in keiner nennenswerthen Menge. Von dieser Beimengung befreit, lieferten die einzelnen Fractionen Krystalle, welche das Aussehen derjenigen des Isoborneols hatten, aber in offenen Capillarröhren zwischen 206—208.5° schmolzen. Um zu erfahren, ob dem Isoborneol Borneol beigemischt war, haben wir, da nach Bertram-Walbaum eine solche Beimengung sich erkennen lässt, wenn man das Gemenge in Benzol auflöst und die Lösung mit Zinnchlorid erhitzt, indem Isoborneol dabei fast quantitativ und ohne Entstehung von Nebenproducten in Wasser und Camphen gespalten wird, Borneol aber unverändert bleibt, 40 g des Verseifungsproducts in dieser Weise behandelt und sind beim Fractioniren der Reactionsproducte zu den nachfolgenden Fractionen gelangt: 1. 158—159.5° (19 g), 2. 159.5—165° (1 g), 3. 165—190° (3.5 g) und 4. Rückstand (1 g). Die dritte Fraction

wurde mit sammt dem Rückstande, in der Absicht, das in demselben möglicher Weise vorhandene Benzol von beigemengtem Camphen zu trennen, nach der von Kachler und Spitzer gegebenen Vorschrift in Xylollösung mit Natrium und darauf mit Kohlensäure behandelt. Das Resultat war aber kein günstiges, und es wurden nur einige Centigramme einer Substanz, in welcher Borsteol vermuthet, aber nicht nachgewiesen werden konnte, erhalten.

Pinenchlorhydrat hat sich also unter diesen Bedingungen, bei welchen unseres Wissens das erste Mal seine Umsetzung bei so niedriger Temperatur und ohne dass, im Gegensatz zu der von Marsh und Stockdale ausgeführten Umsetzung, Nebenproducte in nennenswerther Menge entstanden waren, gelungen ist, in Camphen und Isobornylacetat umgewandelt. Da aber Letzteres nicht als Product einer directen Substitution des Chloratoms durch den Acetylrest, sondern als Product einer secundären Anlagerung von Essigsäure an Camphen anzusprechen ist, so folgt daraus, dass Pinenchlorhydrat selbst bei so gemässigten Temperaturbedingungen, wie die von uns eingehaltenen, analog dem Isobornylchlorid, wenn auch viel langsamer, ausschliesslich in Camphen und Salzsäure zerfällt und dass ihm also die Befähigung, in den entsprechenden Ester umgewandelt zu werden, überhaupt gänzlich, oder doch fast gänzlich, abgeht. Nachdem dies erkannt war und in Anbetracht dessen, dass die Jodüre in der Regel zur Darstellung der Ester mehr geeignet sind, als die Chlorüre, haben wir das Pinenjodhydrat in den Kreis unseres Studiums gezogen.

Pinenjodhydrat.

Ueber Pinenjodhydrat liegen nur ganz dürftige Literaturangaben vor. Zum ersten Mal ist diese Verbindung im Jahre 1841 von Deville¹⁾ durch Sättigen des französischen Terpentinsöls mit Jodwasserstoff dargestellt und als eine, sogar unter 0°, nicht festwerdende, an der Luft sich schnell unter Jodabgabe zersetzende Flüssigkeit von der Dichte 1.5097 und $[\alpha]_j = -15.97^\circ$ beschrieben worden.

Bei der Destillation derselben soll Jod und Jodwasserstoff abgeschieden werden, die vollständige Abspaltung von Jodwasserstoff jedoch, selbst beim Destilliren über Kalihydrat, kann nur sehr schwer erfolgen. Die andere Angabe rührt von A. v. Baeyer²⁾ her, welcher vor etwa 6 Jahren mitgetheilt hat, dass er diese Verbindung durch trocknen Jodwasserstoff aus Terpentinsöl dargestellt und zu Dihydrocamphen reducirt hat. Ueber die Eigenschaften des Monojodhydrats hat er aber nichts angegeben.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. 75, 37 und Ann. de Chem. 37, 176.

²⁾ Diese Berichte 20, 326.

Man gewinnt diese Verbindung, wie wir gefunden haben, indem man französisches Terpentinöl vom Sdp. 155—156.5° in Portionen zu je 50 g unter verschiedenen Temperaturen und selbst bei der des kochenden Wasserbades mit trockenem Jodwasserstoff sättigt, jedoch empfiehlt es sich, um bessere Ausbeuten und ein reineres Product zu erhalten, das Terpen während der Operation durch Kochsalz und Schnee abzukühlen. Das Einwirkungsproduct wurde in Eiswasser gegossen, von der sauren Flüssigkeit abgetrennt, mit wässriger Kalilauge durchgeschüttelt und aus dieser mit Wasserdampf abdestillirt. Dabei geht im Anfange ein Oel über, das leichter als Wasser ist, später ein in Wasser untersinkendes Oel, und es bleibt eine dunkelgefärbte Harzmasse zurück. Man wechselt, sobald schwere Oeltropfen überzugehen beginnen, die Vorlage und fängt das schwere Product gesondert von dem leichten, welches nicht weiter berücksichtigt wurde, auf, entwässert es über Calciumchlorid und unterwirft es unter vermindertem Luftdruck der fractionirten Destillation. Diese lässt sich, ohne dass Zersetzung eintritt, leicht ausführen und liefert die unter einem Druck von 11.5 mm bei 113—115° siedende Hauptfraction. Höher siedende Producte liessen sich nicht beobachten, und bei 116° war der Siedekolben fast leer. Die im Betrage von 365 g aus 400 g Terpentinöl gewonnene Hauptfraction wurde zur weiteren Reinigung 10 Stunden mit weingeistiger Kalilauge im Wasserbade erhitzt, der Weingeist darauf aus demselben Bade abdestillirt und der Rest mit Wasserdampf übergetrieben. Beim Verdünnen des weingeistigen Destillates mit Wasser erfolgte die Abscheidung von festem Camphen, welches nach dem Waschen und Abpressen zwischen Leinwand, bei welcher letzterer Operation sich an der Leinwand keine Oelflecken bemerkbar machten, 18 g betrug, zwischen 153—158° (764 mm) übersiedete und zwischen 51—59.5° schmolz. Das mit Wasserdampf übergegangene schwere Oel gab, bei 16 mm fractionirt, die Fractionen: 1. bis 100° (20 g), 2. 100—118° (8 g) und 3. 118—119° (250 g).

Das so gewonnene Pinenjodhydrat ist eine schwere, vollkommen farblose Flüssigkeit, welche unter 15 mm Druck bei 118—119° unverändert übergeht, in der Kältemischung fest wird und bei -3° sich wieder verflüssigt. Es ist eine so beständige Verbindung, wie man von einem Jodür kaum erwarten durfte und lässt sich beim Abschluss des Lichts jahrelang, ohne merklich gefärbt zu werden, aufheben. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den nachfolgenden analytischen Daten:

$C_{10}H_{17}J$. Ber. C 45.45, H 6.44, J 48.11.
Gef. » 45.42, 45.13, » 6.60, 6.52, » 48.04, 47.81.

Die Dichtebestimmung ergab $D_{60}^{0^{\circ}} = 1.4826$ und $D_{60}^{20^{\circ}} = 1.4635$.
Wie die entsprechende Chlor- und Brom-Verbindung ist auch diese

linksdrehend und zwar zeigte das aus dem Terpentinöl von $[\alpha]_D = 37^\circ 50'$ gewonnene und nur mit wässriger Kalilauge behandelte Präparat vom Sdp. $113-115^\circ$ (11.5 mm) bei $l = 1$ die Ablenkung des Lichtstrahls $= -33^\circ 34'$, das aus demselben nach 10-stündigem Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge erhaltene und bei $118-119^\circ$ (16 mm) siedende Product $= -32^\circ 40'$ und ein aus letzterem durch weiteres 30-stündiges Erhitzen mit demselben Agens dargestelltes Präparat $= -31^\circ 25'$, woraus folgt, dass die optische Activität durch die besagte Operation herabgedrückt wird. Kaliumpermanganat greift das Jodid, selbst beim Erwärmen, nur äusserst schwer an, dagegen erfolgt die Oxydation mit rauchender Sulpetersäure, unter Abscheidung von Jodkrystallen, schon bei -20° . Abweichend von dem Pinenchlorhydrat giebt es, wenn auch langsam, an weingeistige Kalilauge bereits bei Wasserbadtemperatur die Haloïdwasserstoffsäure ab und lässt sich in kurzer Zeit vollkommen entjoden, wenn man die Einwirkung bei $160-170^\circ$ vor sich gehen lässt. Um ein Beispiel anzuführen, wollen wir die folgenden Versuche beschreiben. 50 g Pinenjodhydrat vom Sdp. $118-119^\circ$ bei 16 mm wurden 10 Stunden mit 50 g Kalihydrat und 75 g Weingeist (90-proc.) am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Alkohol mit dem entstandenen Camphen aus dem Wasserbade abdestillirt, der Rückstand, nach Hinzugabe von frischem Weingeist von Neuem 10 Stunden erhitzt, darauf der Weingeist und das neugebildete Camphen abermals übergetrieben und die ganze Operation noch ein Mal wiederholt. Auf diese Weise wurden ca. 10 g festes, jodfreies Camphen gewonnen und das doppelte Gewicht von dem bei $118-119^\circ$ (16 mm) siedenden Jodhydrat zurück-erhalten. Das Camphen hatte dieselben Eigenschaften wie jenes, welches bei der Reindarstellung des Pinenjodhydrats als Nebenproduct entstanden war. Es siedete zwischen $153-158^\circ$ (759 mm), hatte $[\alpha]_D = -20^\circ 40'$ und enthielt eine höher schmelzende Beimengung, denn die Fraction $153-154^\circ$ schmolz bei 65° , während die bei $157-158^\circ$ übergehende schon bei $54-60^\circ$ flüssig wurde. Dabei ist zu bemerken, dass dieses Präparat nur durch Abpressen zwischen Leinwand und Digeriren in geschmolzenem Zustande über Kalihydrat entwässert, jegliche Benutzung des Natriums zu seiner Reinigung aber vermieden wurde, sodass der höhere Schmelzpunkt nicht etwa durch die Annahme, es könnte bei der Reindarstellung Hydrocamphen sich gebildet haben, erklärt werden darf; es ist daher die Erscheinung nur auf die eine von den beiden Möglichkeiten, dass nämlich entweder unser Präparat des Pinenjodhydrats nicht einheitlich, oder die Einwirkung der Kalilauge nach zwei verschiedenen Richtungen erfolgt war, zurückzuführen. Um diese Alternative entscheiden zu können, haben wir die Einwirkung unter anderen Bedingungen vor sich gehen lassen und weitere 50 g des Jodhydrats in geschlossenen Röhren

10 Stunden auf 160—170° erhitzt. Die Zersetzung war nun eine vollständige, die höher schmelzende und niedriger siedende Beimengung aber nicht entstanden, denn das Product siedete bei 157—159° und zeigte auch den richtigen Schmelzpunkt 46—48°. Durch dieses Ergebnis wird die erste Annahme ausgeschlossen, da aber für den Zweck der vorliegenden Abhandlung nur die Ueberzeugung von der Reinheit unseres Pinenjodhydratpräparats nothwendig ist, so soll über die Natur der Beimengung erst später Weiteres mitgetheilt werden.

Aus dem soeben erläuterten Verhalten des Jodhydrats sieht man, dass es der weingeistigen Kalilauge gegenüber eine relativ grosse Resistenz aufweist; dagegen giebt es, in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat zusammengebracht, schon bei Zimmertemperatur an dieses seinen gesammten Jodgehalt ab, sodass diese Reaction sich zur Jodbestimmung verwenden lässt.

Ber. J 48.11. Gef. J 48.04, 47.78.

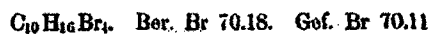
Ganz besonders leicht wird das Jodid aber von Silberacetat in Gegenwart von Essigsäure angegriffen und giebt dabei, neben Camphen und den Bornylacetaten, zwei Producte, deren Bildung ganz unerwartet erschien. Es sind das der Essigester des gewöhnlichen, optisch inactiven Terpeneols und Dipenten. Diese Beobachtung ist das erste Mal vor mehr als zwei Jahren von dem Ersten von uns und Slawinski bei einem in kleinerem Maassstabe ausgeführtem Versuch gemacht worden und erweckte anfangs, wie leicht verständlich, den Verdacht, die genannten Producte hätten sich aus Terpinjodid, welches ja neben dem Pinenjodhydrat leicht entstanden und bei der damals nicht so sorgfältig wie jetzt ausgeführten Reinigung der Zersetzung zum Theil entgangen sein konnte, gebildet; aber gegenwärtig, da wir wissen, dass dasselbe Präparat, welches mit Silbernitrat Dipenten und Terpeneolester liefert, mit weingeistiger Kalilauge nur festes Camphen giebt, während im entgegengesetzten Falle Dipenten auch bei der letzten Reaction entstehen müsste, kann von einer solchen Auffassung der Bildungsweise der beiden abnormen Producte nicht mehr die Rede sein, und ist es für erwiesen anzusehen, dass sie ihr Entstehen der Einwirkung von Silberacetat und Essigsäure auf das Pinenjodhydrat selbst verdanken. —

Die Reaction wurde in der Regel in der nachfolgenden Weise ausgeführt: man gab in einen geräumigen Kolben 50 g Silberacetat, befeuchtete dasselbe mit 20 g Eisessig und 2 g Wasser und setzte dann auf einmal 50 g Jodid hinzu. Als bald nach dieser Hinzugabe erfolgte eine energische, von grosser Wärmeentwicklung begleitete Einwirkung, sodass es geboten erschien, dieselbe durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in Eiswasser zu mässigen. Später, nachdem die erste energische Reaction vorüber war, liess man den Kolben in

einem Gefäss mit Wasser über Nacht stehen und erwärmte ihn am anderen Tage 10 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade. Darauf wurde das Einwirkungsproduct mit Wasserdampf abdestillirt, das im Destillate aufschwimmende Oel abgehoben, mit schwacher Sodalösung gewaschen und über Pottasche entwässert. Auf diese Weise erhielten wir aus 200 g Jodid 100 g jodfreien Oels, welches durch wiederholtes Fractioniren unter gewöhnlichem Luftdruck in die nachfolgenden, bei 756 mm gewonnenen Fractionen sich scheiden liess.

1. 158—161° (71 g), 2. 161—165° (11 g), 3. 165—175° (8 g),
4. 175—190° (3 g), 5. 190—210° (1 g), 6. 210—220° (0.7 g),
7. 220—230° (6.4 g), 8. Rückstand 1.6 g.

Die erste Fraction stellte eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, von Oel durchdrungene Masse vor, alle übrigen waren flüssig. Das feste Product wurde abgesaugt, zwischen Leinwand gut abgepresst und darauf über Natrium, dessen Oberfläche während der Operation sich fast garnicht verändert hatte, destillirt. Dabei ging die gesammte Menge bei 158—158.5° über und lieferte ein Destillat, welches bei 43—43.5° schmolz und in 10-proc. alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -42^\circ 21'$ hatte. Die Fractionen 4 und 5 besaßen deutlichen Citronenölgeruch. Sie wurden vereinigt und ca. $\frac{1}{2}$ Stunde mit Natrium bis zum Sieden erhitzt, wodurch eine voluminöse feste Masse, von der man das Unangegriffene abdestillirte, entstanden war. Das so gewonnene Destillat ging darauf bei 177—180° über und wurde nach Godlewski's Vorschrift auf Dipententetrabromür verarbeitet. Das ca. 1.5 g betragende Product wurde zu dem Zwecke in 3 g eines Gemisches, welches aus gleichen Theilen Amylalkohol und Aether bereitet war, aufgelöst und diese Lösung zu dem abgekühlten Gemisch von 3.6 g Brom und 3 g Aether hinzugefügt. Die Einwirkung geschah ohne Bromwasserstoffentwicklung und lieferte ein strohgelbes Product. Dieses wurde in eine flache Schnale gegossen und auf Eis gestellt: Dabei begannen bald Krystalle sich abzuscheiden und nach etwa einer halben Stunde war fast Alles fest geworden. Das Festgewordene wurde auf eine Thonplatte aufgestrichen, die erhaltene, atlasglänzende, schneeweisse, krystallinische Masse aus Essigester umkrystallisirt und so ca. 1.5 g Dipententetrabromür, welches als solches durch die Krystallform, durch den Schmelzpunkt 123—124° und den Bromgehalt



sich zu erkennen gab, gewonnen. Die Fraction No. 7 wurde mit weingeistiger Kalilauge verseift und von dem Verseifungsproduct der Alkohol im Wasserbade abdestillirt. Beim Verdünnen des Destillats mit Wasser schwamm in demselben eine wiederum nach Citronenöl riechende Oelschicht auf. Diese wurde abgehoben, über geschmolze-

ner Pottasche getrocknet und über Natrium destillirt. Dabei ging sie bei 177—179° über und lieferte, in der oben angegebenen Weise mit Brom behandelt, Dipententetrabromür vom Schmp. 122—124°. Das mit den Alkoholdämpfen nicht Uebergegangene wurde mit Wasser übergetrieben und so ein nach Terpinoöl und zugleich nach Borneol riechendes Oel, welches Permanganat momentan entfärbte, gewonnen. Dieselben Eigenschaften besass das Verseifungsproduct des Rückstandes No. 8, nur hatte dieses einen schärfer ausgesprochenen Terpinoölgeruch. Es wurde dabei mit jenem vereinigt und bei 0° mit Permanganat, von welchem bis zu der während einiger Minuten bleibenden Färbung 3.5 g verbraucht wurden, behandelt. Das Oel war dabei verschwunden und an seiner Stelle schwammen auf der wässrigen Flüssigkeit harte weisse Klumpen, welche sich vermittelst eines Siebes herausschöpfen liessen. Weitere Mengen von diesem festen Product wurden durch Ausäthern des von der alkalischen Lösung abgesaugten Manganschlammes erhalten. Dasselbe ging nach dem Abpressen zwischen Leinwand bei 759 mm zwischen 204—207° über, schmolz in offener Capillarröhre bei 204—206.5° und stellte dem Anscheine nach ein Gemenge der beiden Borneole vor. Das alkalische Filtrat wurde mit Schwefelsäure gehörig angesäuert, mit einer dem verbrauchten Permanganat entsprechenden Menge (4.5 g) Chromsäureanhydrid versetzt und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Alsdann zersetzte man das nicht verbrauchte Anhydrid mit schwefliger Säure, sättigte die Lösung mit Natriumsulfat und ätherte das Oxydationsproduct aus. Die sauren Extracte schüttelte man mit Soda durch und erhielt aus denselben, nach dem Verjagen des Aethers, ein neutrales Oel, welches bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wurde durch Ausbreiten auf einer Thonplatte von anhaftendem Oel befreit und aus Essigester umkrystallisirt, wobei die prachtvollen Krystalle des Methylketons der Homoterpenylsäure vom Schmp. 62—63° sich leicht gewinnen liessen.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 65.21, H 8.69.

Gef. » 65.21, » 8.65.

Die Bildung dieses gewöhnlichen Ketolactons beweist, dass bei der in Rede stehenden Reaction gewöhnliches inactives Terpinoöl entstanden war, denn das linkedrehende, aus dem französischen Terpeninöl vermittelst alkoholischer Schwefelsäure erhaltliche (Schmp. 34°; $[\alpha]_D - 95^{\circ}28'$) liefert, nach Godlewski, bei der Oxydation ein Ketolacton vom Schmp. 45.5—46° und $[\alpha]_D + 55^{\circ}3'$. Dieselbe Schlussfolgerung ergibt sich aus der gleichzeitigen Bildung von Dipenten, da dieses aller Wahrscheinlichkeit nach als ein aus dem Terpinoölacetat durch Essigsäureabspaltung secundär entstehendes Product anzusprechen ist. Was endlich das Hauptproduct der Reaction, das Camphen, anbelangt, so enthält dieses, ebenso wie das aus dem Jodid

vermittelt weingsistiger Kalilauge bei 160–170° entstandene, keine höher schmelzende und niedriger siedende Beimengung, welche, wie wir gesehen haben, gebildet wird, wenn die Kallauge im Wasserbade zur Einwirkung kommt. Dies scheint darauf, dass letztere das eigentliche, direct aus dem Pinenjodhydrat entstehende Product darstellt, hinzuweisen, während die Bildung des gewöhnlichen Camphens unter Atomumlagerung sich vollzieht; doch wird über diesen Gegenstand, wie bereits gesagt, ein anderes Mal Weiteres mitgetheilt werden.

Ausser dem beschriebenen Versuche wurden noch zwei andere unter abgeänderten Bedingungen ausgeführt. Bei dem einen von ihnen, zu welchem 50 g Jodid verwendet wurden, löste man letzteres zuerst in Essigsäure von der oben bezeichneten Concentration auf und tröpfelte dann die Lösung zu dem gut abgekühlten Silberacetat unter Umschwenken des Kolbens hinzu. Durch diese Abänderung der Reactionsbedingungen war von dem zwischen 220–230° übergehenden Acetatmenge relativ etwas mehr, nämlich 2.5 g, entstanden, und das Verseifungsproduct enthielt noch bedeutend weniger Terpeneol, denn zur Oxydation desselben wurden nur 0.4 g Permanganat verbraucht. Der Bildung der abnormen Producte scheint also das Erwärmen des Reaktionsgemisches auf höhere Temperatur günstig zu sein. Bei dem anderen, gleichfalls mit 50 g Jodid angeführten Versuche wurde als Lösungsmittel, statt der Essigsäure, Alkohol verwendet, und die Einwirkung verlief ohne wahrnehmbare Wärmeentwicklung. Die dabei gewonnene, 2.5 g betragende Fraction 220–230° gab ein Verseifungsproduct, welches 0.6 g Permanganat verbrauchte, aber nach der Oxydation flüssig verblieb und bei 200–210° übersiedete. Wahrscheinlich war in diesem Falle noch der Aethyläther des Isoborneols entstanden.

Aus allen diesen Versuchen ist ersichtlich, dass Pinenjodhydrat äusserst leicht vom Silberacetat angegriffen wird, dabei aber ebenso wenig wie die entsprechende Chlorverbindung Neigung zum Umtausch des Halogenatoms gegen den Acetylrest offenbart; denn hier wie dort erhält man vorwiegend Camphen und Isobornylacetat, welches secundär aus dem Camphen durch Anlagerung von Essigsäure entsteht; weil die Einwirkung bei dem Chlorid mehrere Wochen angedauert hatte, bei dem Jodid aber in einigen Stunden zu Ende gekommen war, so erklärt es sich, dass Isobornylacetat aus der ersteren Verbindung in besserer Ausbeute, nämlich 15 pCt. der theoretischen, als aus der letzteren, welche kaum 5 pCt. ergeben hat, sich gewinnen liess. Es schien nun angezeigt, das noch unbekannte Einwirkungsproduct der Jodwasserstoffsäure auf Borneol kennen zu lernen und dasselbe mit Pinenjodhydrat zu vergleichen.

Borneyljodid.

Kachler¹⁾ hat angegeben, dass Borneol, mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, dunkelbraune, zähe Massen, die zur näheren Untersuchung nicht einladen, liefert. Wir haben die Einwirkung unter anderen Bedingungen vor sich gehen lassen und ganz erfreuliche Resultate erhalten. Man gelangt nämlich zu dem gewöhnlichen Product, indem Borneol, in Portionen zu etwa 50 g, mit wenig Wasser benetzt und dann bei der Temperatur des siedenden Wasserbades mit gasförmigem Jodwasserstoff gesättigt wird. Dabei verflüssigt sich der Flascheninhalt nach und nach und es resultirt ein schweres, dunkelbraunes Oel, welches von der überschüssigen Säure durch Eingiessen in Eiswasser und Schütteln mit wässriger Kalilauge befreit wird. Das so dargestellte Präparat lässt sich ohne Weiteres unter vermindertem Druck nicht destilliren; wir haben dasselbe deshalb zuerst 10 Stdn. mit weingeistiger Kalilauge am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Bei dem darauf erfolgten Abdestilliren des Alkohols und Verdünnen des Destillats mit Wasser wurde nicht festes Camphen, wie dies bei der gleichen Behandlung des Pinenjodhydrats immer der Fall gewesen, sondern ein leichtes, unangenehm riechendes Oel erhalten. Das von den Alkoholdämpfen Nichtmitgerissene destillirte man dann mit Wasserdampf über, wobei im Anfange leichtes, später in Wasser unter-sinkendes Oel überging. Als auf die angegebene Weise 200 g Borneol verarbeitet waren, gewann man 70 g des leichten, theils mit den Alkohol-, theils mit den Wasser-Dämpfen übergegangenen Oels und 175 g von dem schweren. Letzteres konnte nur unter vermindertem Druck fractionirt werden und lieferte bei 8 mm, neben einem geringen, bis 90° übergegangenen Vorlauf und neben Fractionen, welche zwischen 90–109° überdestillirten, die bei 109° siedende, 120 g betragende Hauptfraction. Als diese 120 g von Neuem mit weingeistiger Kalilauge 10 Stdn. erhitzt und in der angegebenen Weise weiter behandelt wurden, erhielt man aus dem alkoholischen Destillat festes, aber ölhaltiges Camphen und aus dem Rückstande 85 g von dem schweren, bei 115–116° unter 14 mm Druck übergehenden Oel. Diese 85 g wurden ihrerseits der gleichen Behandlung unterworfen und ergaben nun vollkommen ölfreies Camphen und 57 g des schweren, bei 112–113° (12 mm) siedenden Oels. Diese Ergebnisse lassen nur eine Deutung zu, nämlich die, dass das Einwirkungsproduct von Jodwasserstoff auf Borneol ein Gemenge zweier Jodüre vorstellt, von denen das eine leichter, als das andere angegriffen wird und, statt Camphen, einen flüssigen Kohlenwasserstoff giebt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 107, 98.

Ganz das gleiche Product erhielt man aus reinem, durch Verseifung des bei 29° schmelzenden Acetats erhaltlichem Borneol, sodass es keinem Zweifel unterliegen kann, dass das leichter zersetzliche Jodür aus dem Borneol selbst und nicht aus einer Beimengung zu dem käuflichen Präparat entsteht. Nachdem dies erkannt war, verfahren wir bei der Darstellung des camphenliefernden Jodürs in der Weise, dass das rohe, aus Borneol und Jodwasserstoff gewonnene Product direct nach dem Waschen 30 Stdn. mit überschüssiger, weingeistiger Kalilauge erhitzt und dann das unangegriffene schwere Oel unter vermindertem Luftdruck fractionirt wurde.

Das so gewonnene Jodür hat dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie Pinenjodhydrat.

$C_{10}H_{17}J$. Ber. C 45.45, H 6.44, J 48.41.

Gef. » 45.14, » 6.69, » 47.93, 47.74.

Es siedet unter 16 mm Druck, wie jenes, ganz constant bei 118—119°, hat $D_{0^{\circ}}^{0^{\circ}} = 1.4799$ und $D_{0^{\circ}}^{20^{\circ}} = 1.4617$, ist aber optisch fast inactiv¹⁾ und schmilzt nach dem Festwerden im Kältgemisch bei —13°, während Pinenjodhydrat erst bei —3° flüssig wird²⁾. Ob dieser Unterschied in den Schmelzpunkten auf die optische Isomerie oder auf andere Ursachen zurückzuführen ist, mag dahingestellt sein, denn wichtig für uns ist vorläufig nur die Erkenntniss, dass das chemische Verhalten beider Verbindungen vollkommen das gleiche ist. So wird Bornyljodid, ebenso wie Pinenjodhydrat, von weingeistiger Kalilauge im Wasserbade, wie wir oben gesehen haben, nur langsam angegriffen und liefert dabei, wie jenes, Camphen, welches höher schmilzt (64—65.5°) und niedriger siedet (154—158°), als das ge-

¹⁾ Es wurde bei $l=1$ die Ablenkung +1° 30' beobachtet, während das käufliche Ausgangsborneol in 10-procentiger alkalischer Lösung $[\alpha]_D +17^{\circ} 20'$ hatte.

²⁾ Diese Schmelzpunkte erscheinen im Vergleich mit jenen des Pinenchlorhydrats (130°) und Pinenbromhydrats (90°) zu niedrig, und wir glauben, dass sie kaum die richtigen sind. Wahrscheinlich bildet sich während der Reinigungsoperationen Isobornyläthyläther, welcher durch fractionirte Destillation sich nicht vollkommen entfernen lässt und die richtigen Schmelztemperaturen herabdrückt. Dafür spricht der Umstand, dass eine bei der Destillation des aus Pinen erhaltenen Rohproducts mit Wasserdampf gewonnene Fraction, nachdem sie lange Zeit unter Wasser verblieben war, zum Theil fest wurde. Die abgesaugten Krystalle schmolzen bei 32.5—34.5°, wiesen aber einen etwas zu geringen Jodgehalt (gef. 47.67, ber. 48.11) auf. Bei guter Winterkälte wird es wahrscheinlich gelingen, die in dem Kältgemisch festwerdenden Jodüre von der möglicherweise vorhandenen Mutterlauge zu trennen und dann weiter zu reinigen. Bis jetzt waren uns solche Operationen nicht geglückt.

wöhnliche, während durch Silbernitrat in alkoholischer Lösung sein gesammter Jodgehalt ausgefällt wird.

Ber. J 48.11. Gef. J 47.72, 47.78.

Das gleiche Verhalten weist das Jodid endlich auch gegenüber dem Silbernitrat und Essigsäure auf. So erhielten wir aus 200 g Jodid, nachdem dieselben in der beim Pinenjodhydrat angegebenen Weise behandelt waren, 96 g Rohproduct, welches bei 761 mm in die nachstehenden Fractionen sich scheiden liess:

1. 158—161° (58.2 g), 2. 161—165° (21.8 g), 3. 165—175° (1.2 g), 4. 175—190° (1.4 g), 5. 190—210° (1.4 g), 6. 210—220° (0.9 g), 7. 220—230° (8.8 g), 8. Rückstand 2.3 g.

Aus den Fractionen 4 und 5 einerseits und dem alkoholischen Destillat des Verseifungsproductes der siebenten Fraction andererseits wurde auch hier Dipenten vom Sdp. 177—179°, welches in das bei 122—124° schmelzende Tetrabromür sich überführen liess, erhalten. Das besagte Verseifungsproduct, mit demjenigen des Rückstandes vereinigt, hat 7.5 g Permanganat verbraucht und, neben festem Borneolgemenge vom Sdp. 210—215° und Schmp. 198—200°, das bei 62—63° schmelzende Methylketon der Homoterpenylsäure ergeben.

Ber. C 65.22, H 8.70.

Gef. » 65.29, » 8.88.

Ein Theil des Ketolactons mit alkalischer Permanganatlösung weiter oxydirt, lieferte, ausser Essigsäure (64.20 pCt Ag), Terpenylsäure, welche im lufttrockenem Zustande bei 57° und nach dem Entwässern bei 90° schmolz.

Durch die erbrachten Resultate ist die Identität des Pinenjodhydrats mit dem campherliefernden Jodid aus Borneol nachgewiesen. Bevor wir jedoch zu der näheren Besprechung der Beziehung des ersteren zu den Haloïdanhydriden des Borneols übergehen, ist noch zu erwähnen, dass das leichte übelriechende Oel, welches beim Erwärmen des Rohproducts der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Borneol mit weingeistiger Kalilauge entstanden war, sich als ein Gemenge von Camphen mit einem flüssigen Kohlenwasserstoffe, welcher hauptsächlich bei 152—154° übergeht, Permanganat in der Kälte momentan entfärbt und die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}$ hat, erwiesen hat. Die Reindarstellung desselben ist, wegen des dem Camphen nahe gelegenen Siedepunkts, mit grossen Schwierigkeiten verbunden; wir sind bei seiner Untersuchung noch zu keinen endgültigen Resultaten gelangt, behalten uns aber das weitere Studium, zu dem schon ein ausserordentliches Material gesammelt ist, ausdrücklich vor. Was endlich das bei der Reaction zwischen Bornyljodid und Silberacetat entstandene Camphen anbetrifft, so enthält dieses, wie es auch bei dem Pinenjodhydrat der Fall war, keine hochschmelzende Beimengung; denn es schmilzt bei 46—47° und siedet bei 158—158.5°.

Isobornyljodid.

Wird reines, bei 212° schmelzendes Isoborneol in der gleichen Weise, wie Borneol, mit Jodwasserstoff behandelt und das Reactionproduct zu Eiswasser gegeben, so erhält man ein schweres Oel und daneben einen festen Körper, welcher nach dem Absaugen sich bald zu verflüssigen beginnt und nach kurzer Zeit in das schwere Oel umwandelt. Dieses Oel scheidet, mit weingeistiger Kalilauge zusammengebracht, schon bei Zimmertemperatur Kaliumjodid ab und lässt sich, nach längerem Stehen mit demselben dabei in Camphen vom Sdp. 158—159° und Schmp. 49.5—50.5° übergehend, fast vollständig entjoden.

Wenn man die camphenliefernden Jodide aus Borneol und Isoborneol mit einander vergleicht, so sieht man, dass sie in ihrem Verhalten gegenüber weingeistiger Kalilauge vollkommen verschieden sind und dass der Unterschied in ihrem chemischen Verhalten von derselben Art wie der genannten Alkohole ist. Deshalb ist das aus Isoborneol erhaltene, als Isobornyljodid und das andere, obwohl der sichere Nachweis, dass es sich in Borneol zurückverwandeln lässt, noch ausbleibt, als Bornyljodid anzusprechen. Da ferner, Pinenjodhydrat einerseits als identisch mit Bornyljodid sich erwiesen hat und andererseits zu Pinenchlorhydrat nach seiner Entstehungsweise und seinen Eigenschaften in dem Verhältniss eines Jodids zu dem entsprechenden Chlorid steht, so ist als bewiesen anzusehen, dass die Haloidhydrate des Pinens die Haloidanhydride des Borneols darstellen. Dementsprechend unterscheidet sich Pinenchlorhydrat von Isobornylchlorid in ganz derselben Weise, wie Bornyljodid vom Isobornyljodid, wohingegen das Einwirkungsproduct von Fünffachchlorphosphor auf Borneol, welches bisher fälschlich für Bornylchlorid angesprochen wurde, sich als ein Gemenge von viel Isobornylchlorid mit wenig Bornylchlorid zu erkennen giebt. Aus alledem folgt, dass bei der zuletzt erwähnten Reaction die directe Substitution des Hydroxyls durch Chlor nur in sehr beschränktem Grade statthat und dass bei derselben in der Hauptsache dem Borneol Wasser entzogen und darauf an das entstehende Camphen Salzsäure angelagert wird, während bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf diesen Alkohol die Bildung des camphenliefernden Jodids, umgekehrt, ausschliesslich, oder doch zum weitgrössten Theil, auf dem Wege der Substitution erfolgt¹⁾. Es entsteht nun die Frage, wie das Product, welches sich aus Borneol mittelst Salzsäure darstellen lässt, beschaffen ist. Darauf bezügliche Angaben rühren von Riban²⁾ her. Nach diesem Forscher unter-

¹⁾ Da das Handelsborneol Isoborneol enthält, so war dem von uns erhaltenen Rohjodid jedenfalls Isobornyljodid beigemengt, ob aber letzteres auch aus reinem Borneol gebildet wird, können wir nicht angeben.

²⁾ l. c. 380—383.

scheidet sich das feste Product, welches beim Erhitzen von Borneol mit rauchender Salzsäure bei 100° entsteht, sowohl vom Pinenchloridhydrat, wie auch vom Camphenchlorhydrat, und er hat dasselbe deswegen für eine selbstständige Verbindung angesprochen. In Wirklichkeit stellt es aber, ebenso wie das unter Vermittelung von Fünffachchlorphosphor erhältliche, augenscheinlich ein Gemenge von Isobornylchlorid mit Bornylchlorid vor, denn der von Riban beobachtete Unterschied beschränkt sich nur darauf, dass das in Rede stehende Product vom Wasser bei 100° weniger leicht und nicht so vollständig, wie Isobornylchlorid, zersetzt wird. So hat er dargethan, dass unter denselben Bedingungen, unter denen Letzteres 95.5 pCt. seines Salzsäuregehaltes an Wasser abgibt, dem Product aus Borneol nur 78.5 pCt. entzogen werden.

Wenn wir uns jetzt zu der Besprechung der Frage wenden, auf welche Weise die Haloidanhydride des Borneols aus dem Pinen entstanden gedacht werden können, so ist vor Allem hervorzuheben, dass der Process, welchem sie ihr Entstehen verdanken, in einer einfachen Anlagerung von Halogenwasserstoff an die Aethylenbindung des Terpens, wie es z. B. die Tiemann'sche Formel voraussetzt, nicht bestehen kann.

Dies ergibt sich aus den folgenden Ueberlegungen: 1. Die Aethylenbindung des Pinens verbindet mit einander zwei Kohlenstoffatome, von denen, wie erwiesen, das eine nicht hydrogenisirt ist. Deshalb sollten bei directer Anlagerung von Halogenwasserstoff an dieselbe Haloidanhydride eines tertiären und nicht eines secundären Alkohols, wie dies thatsächlich statthat, entstehen. 2. Dieselbe Aethylenbindung, wie im Pinen, ist auch im Limonen, Carvon, Terpeneol, Pinol u. s. w. enthalten. Nun weiss man aber, dass trockene Halogenwasserstoffsäuren sich an eine solche in den erwähnten Verbindungen nicht anlagern lassen, und es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Fähigkeit, dieselben zu addiren auch der Aethylenbindung des Pinens mangelt. 3. Die Bildung des Bornylchlorids aus Pinen und Chlorwasserstoff erfolgt unter Entbindung einer viel grösseren Wärmemenge, als bei directer Anlagerung desselben an die Terpene beobachtet wird. So entbindet, nach Berthelot, Camphen bei dem Uebergange in Isobornylchlorid 19.0 Cal. und Limonen bei der Umwandlung in das Monochlorhydrat 18.7 Cal., während bei der Bildung von Bornylchlorid aus Pinen 38.9 Cal. frei werden. 4. Der Unterschied in der Constitution

¹⁾ Compt. rend. 118, 1115—23; Ann. Chim. Phys. (7) 5, 546—556. Nach Stohmann's Daten (Zeitschrift f. physik. Chem. 10, 410) ist der Unterschied in den Bildungswärmen des Pinens (11.3 K) und des Camphers (25.2 und 21.6 K) ein geringerer als nach Berthelot's, aber immer noch ein grosser.

des Pinens und Camphens kann nicht auf eine verschiedene Lage ihrer Aethylenbindungen beschränkt sein, weil dergleichen Isomere in der Regel die gleiche oder nahegelegende Bildungswärme haben, bei der Bildung des Pinens aus den Elementen aber viel mehr Wärme, als bei der Bildung des Camphens, frei wird. Die Ursache der Isomerie dieser Terpene ist daher in der verschiedenen Gestaltung ihrer Ringsysteme zu suchen.

Fasst man nun alle diese Betrachtungen zusammen, so gelangt man nothwendig zu dem Schluß, dass die Bildung der Bornylhaloidanhydride aus Pinen unter Atomumlagerung zustande kommt. Ueber das Wesen einer solchen können selbstverständlich verschiedene Vorstellungen gemacht werden, doch scheint uns die folgende der Wahrheit am nächsten zu stehen. Wenn die Aethylenbindung des Pinens an diesem Process keinen directen Antheil nimmt, so ist voranzusetzen, dass von den Halogenwasserstoffsäuren in erster Linie der Piceanring gesprengt wird und auf diese Weise die Haloïdanhydride des Terpeneols (resp. Monohaloïdhydrate des Limonens) entstehen. Diese Voraussetzung hat nach unserer Meinung besonders deshalb viel für sich, weil es sehr wahrscheinlich ist, dass bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf das Pinen die gleichen Prozesse, wie bei der Einwirkung organischer Säuren stattfinden, dort aber bekanntlich die den Haloïdanhydriden entsprechenden Ester des optisch activen Terpeneols gebildet werden. Freilich ist die Bildung des Terpeneolchlorids aus Pinen und Chlorwasserstoff bisher mit Sicherheit nicht nachgewiesen, aber wenn man sich daran erinnert, dass in der Literatur wiederholt Angaben über die Entstehung eines stärker optisch activen flüssigen Monochlorhydrates neben dem festen gemacht worden sind¹⁾, so erscheint es, obwohl diese Angaben als von Atterberg²⁾, Flawitzky und Anderen widerlegte betrachtet werden, sehr wahrscheinlich, dass man das genannte Chlorid schon öfters unter den Händen hatte, ohne seine wirkliche Natur erkannt zu haben.

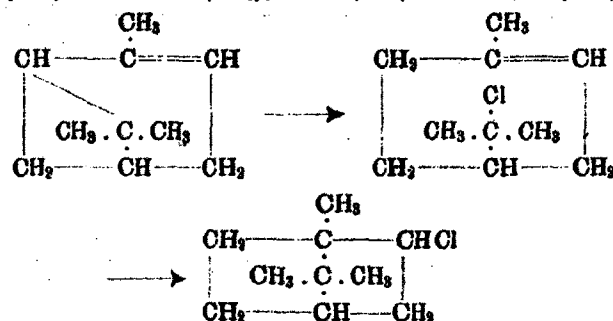
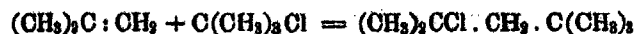
Nach unserer Vorstellung erfolgt also bei der Einwirkung der verschiedenen Säuren auf actives Pinen in der ersten Reactionsphase immer die Sprengung der einfachen Bindung³⁾ zwischen C₆ und C₈, und es entstehen dadurch Ester oder Haloïdanhydride des optisch activen Δ^1 -Menthen-8-ols; denn würde an solchen Processen die Aethylenbindung sich betheiligen, so könnten keine optisch activen Ester entstehen, weil dann der Bildung der Terpeneolderivate diejenige der

¹⁾ Berthelot, Ann. Chim. Phys. (3) 40, 15; Riban, ibid. (5) 6, 31; Marsh und Gardner, diese Berichte 24, Ref. 950.

²⁾ Diese Berichte 10, 1205.

³⁾ Ob bei der Addition von unterchloriger Säure und den wasserhaltigen Halogenwasserstoffsäuren an das Pinen zuerst gleichfalls diese, oder aber die Aethylenbindung, angegriffen wird, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

Terpinester oder der Terpinhaloïdanhydride vorangehen müsste und aus diesen bei der Abspaltung eines Säuremoleküls, wegen der Gleichheit der Kohlenstoffatome 2 und 6, stets gleich viel Moleküle der Ester des Δ^1 -Menthen-8-ols und des Δ^6 -Menthen-8-ols, welche optisch entgegengesetzt sind, entstehen würden. Die von uns also für Producte der ersten Reactionsphase angesehenen Ester und Haloïdanhydride des Terpeneols können, je nach den Bedingungen, denen sie ihre Bildung verdanken, entweder unverändert bestehen bleiben, oder das addirte Säuremolekül wieder abspalten und so in Limonen übergehen, oder ein zweites Säuremolekül addiren und auf diesem Wege die Ester, resp. Haloïdanhydride des Terpins geben, oder endlich im Entstehungsmoment, vermuthlich, einer inneren Condensation unterliegen, welche in derselben Weise, wie z. B. die Bildung der Isobutylhaloïdhydrate aus Isobutylen und den Haloïdanhydriden des Trimethylcarbinols erfolgt, zustandekommen und zu der Bildung der Haloïdanhydride und der Ester des Borneols führen könnte.

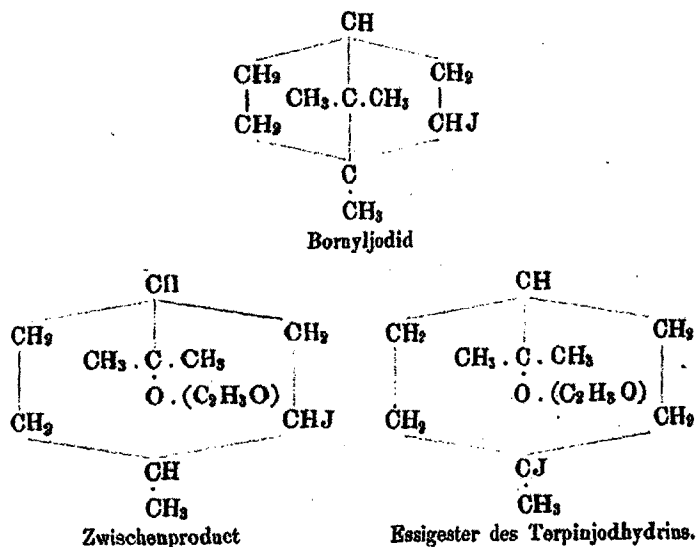


Der Unterschied zwischen diesen beiden Reactionen beschränkt sich darauf, dass im ersteren Falle ein tertiäres Chlorid, in dem anderen aber ein secundäres entsteht, und wird augenscheinlich dadurch, dass die Tendenz einen Pentamethylenring zu schliessen, diejenige ein tertiäres Chlorid zu bilden, überwiegt. In wie fern diese Auffassung der Entstehungsweise von Borneol aus Pinen der Wahrheit nahe kommt, dies zu entscheiden, bleibt selbstverständlich künftigen darauf abzielenden Untersuchungen vorbehalten; jetzt mag nur erwähnt werden, dass aus derselben für das Borneol sich eine Configuration, in welcher das Hydroxyl und Methyl zu einander in der *cis-trans*-Stellung stehen, ergibt, denn bei der Anlagerung der Gruppe



an die Aethylenbindung des Piuens kann, vorausgesetzt, dass hierbei keine Atomwanderung statthat, nur eine solche entstehen.

Während die Umwandlung des Pinens in Terpen schon lange bekannt ist und man auch seit längerer Zeit erkannt hat, dass bei diesem Prozesse in der ersten Phase die Ester des *A*-Menthen-8-ols entstehen, war eine entsprechende Umwandlung in der Camphergruppe bisher nicht beobachtet worden. Durch die Entdeckung, dass Bornyljodid beim Behandeln mit Silberacetat und Essigsäure sich leicht in Terpeneol umwandeln lässt¹⁾, ist nun dieser scharfe Gegensatz zwischen den beiden Gruppen aufgehoben, und es verbleibt nur der Unterschied, dass, während aus dem optisch activen Pinen die Ester des gleichfalls activen Terpeneols entstehen, aus dem *l*-Bornyljodid das Acetat des inactiven sich gebildet hat. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das Zwischenproduct, welches bei der Aufspaltung des Camphocanringes durch Essigsäure entstanden gedacht werden muss, zuvörderst sich in den Essigester des Terpenjodhydrins²⁾ umwandelt, aus dem, wie oben auseinandergesetzt worden ist, nur inactives Terpeneolacetat durch Jodwasserstoffabspaltung entstehen kann.



¹⁾ Wahrscheinlich bildet sich dasselbe auch bei der gleichen Behandlung des Bornylchlorids (Pinenchlorhydrats) und stellt die dort erwähnte das Permanganat reducirende Beimengung vor.

²⁾ Eine solche intermediäre Umwandlung secundärer Jodüre in tertiäre ist bekanntlich schon öfters zur Erklärung der unter dem Einflusse von Silberoxyd, Silberacetat u. s. w. erfolgenden Bildung tertiärer Alkohole, oder ihrer Derivate, aus secundären Jodüren angenommen worden.

Zum Schluss stellen wir die Hauptergebnisse unserer Arbeit zusammen:

1. Es existiren nur je zwei camphenliefernde Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}X$ ($X = Cl = Br = J$), nämlich die Haloïdanhydride des Isoborneols und die Haloïdanhydride des Borneols.

2. Die Haloïdanhydride des Isoborneols lassen sich sowohl aus Isoborneol vermittelt der Phosphorhalogenverbindungen und der Haloïdwasserstoffsäuren, wie auch durch Anlagerung der letzteren an Camphen darstellen.

3. Die als Pinenhaloïdhydrate bezeichneten Verbindungen sind keine directen Abkömmlinge des Pinens, sondern die Haloïdanhydride des Borneols.

4. Das bisher für Bornylchlorid angesprochene Einwirkungsproduct von Fünffachchlorphosphor auf Borneol ist ein Gemenge von viel Isobornylchlorid mit einer geringen Menge des eigentlichen Bornylchlorids. Gleiches gilt von dem festen Chlorid¹⁾, welches beim Erhitzen von Borneol mit rauchender Salzsäure auf 100° erhalten wird.

5. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Borneol entsteht, neben einer anderen jodhaltigen Verbindung und vielleicht neben Isobornyljodid vorwiegend Bornyljodid.

6. Bornyljodid lässt sich durch Silberacetat und Essigsäure in den Essigester des Terpeneols umwandeln.

7. Daraus ergibt sich die Forderung, dass die Campherformel in einfacher Beziehung zu der Terpeneolformel stehen muss; und weil die von dem Einen von uns aufgestellte dieser Anforderung nicht Genüge leistete, so war dies gerade der Hauptgrund, weshalb er sie verlassen hat und, wie er bereits auf der Naturforscherversammlung in Braunschweig mitgetheilt hat, in der Bredt'schen den zur Zeit richtigsten Ausdruck des Thatbestandes erkennt.

Warschau, 12. August 1899.

¹⁾ Es ist interessant, die flüssigen Nebenproducte, welche bei dieser Reaction nach Riban (Ann. Chim. Phys. (5) 6, 380) und nach Kachler (Ann. d. Chem. 197, 98) in beträchtlicher Menge entstehen, kennen zu lernen.

366. J. W. Brühl: Die Rolle der Medien im Lösungsvorgange.

(Vorläufige Mittheilung¹⁾.)

(Eingegangen am 2. August.)

Die in Lösungen stattfindenden Erscheinungen der Tautomerisation haben sich als sehr brauchbar erwiesen, um die Lösungsvorgänge an sich zu untersuchen.

Benutzt wurden zu diesem Zwecke die von Claisen entdeckten Methyl- und Aethyl-Ester der Mesityloxydoxalsäure, von welchen je zwei durch Erwärmung gegenseitig in einander überführbare desmoptrope Formen, die α - oder Enol- und die β - oder Keto-Form, bekannt sind und in Lösung studirt wurden.

1. Die Untersuchungsmethode war die spectrometrische, und es wurde namentlich die Umwandlung der Enolform in die Ketoform bei dem Aethylester eingehend beobachtet. Hierbei ergab sich eine sehr grosse Verschiedenheit des Refraktionsvermögens und eine ganz enorme, ca. 400 pCt. erreichende Veränderung des Dispersionsvermögens, sodass die fortschreitende Ketisirung des Enols leicht feststellbar war.

2. Es wurde der Einfluss der chemischen Natur des Mediums auf das Verhalten des gelösten Enols an Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, α -Bromnaphthalin, Methylalkohol und Aethylalkohol geprüft, und zwar sowohl der Einfluss der Lösung an sich, als auch derjenige fortschreitender Verdünnung und zeitlicher Einwirkung, alles bei annähernd gleicher Zimmertemperatur.

3. Es ergab sich, dass im ersten Stadium der Lösung weder in Folge der Natur des Mediums, noch in Folge der Verdünnung eine tautomere Umwandlung stattfindet. Das heisst: im vorliegenden Falle ist der Lösungsvorgang an sich ebenso wenig wie derjenige fortgesetzter Verdünnung von einer Ketisation des gelösten Enols begleitet. Frische und gleich concentrirte Lösungen in verschiedenen Medien zeigen zwar keineswegs gleiche spectrometrische Werthe und dieselben bleiben auch bei wachsender Verdünnung nicht unverändert. Die auftretenden optischen Abweichungen sind aber verhältnissmässig gering und von verschiedenem Vorzeichen, also derart, dass sie wenn auch nicht ausschliesslich, so doch vorzugsweise auf physikalische Einflüsse zurückgeführt werden müssen, etwa auf eine Lockerung von homogenen Molekularcomplexen des gelösten Stoffes und eventuell auch solchen des Mediums, und vielleicht auch auf eine anziehende Wirkung zwischen den Molekularcomplexen oder den Molekeln des

¹⁾ Die ausführliche Abhandlung, in welcher die Resultate, von denen hier die hauptsächlichsten mitgetheilt werden, begründet sind, wird demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen.

gelösten Körpers und denjenigen des Lösungsmittels. Hierdurch müsste eine Aenderung der Aetherdichtigkeit, also auch des optischen Verhaltens der lösenden und der gelösten Substanz, wie dies tatsächlich stattfindet, hervorgerufen werden. Der Vorgang der Lösung an sich, im ersten Stadium, und derjenige weiterer Verdünnung ist also bei dem vorliegenden Enol in der Hauptsache analog demjenigen der Verdampfung, wobei ebenfalls eine Spaltung von Molekularaggregaten oder von Molekeln stattfindet. Indessen ist der Vorgang der Lösung doch nicht ausschliesslich ein physikalischer, mechanischer, indem für die Art und den Grad der Dissociation des gelösten Körpers nicht lediglich, wie bei der Verdampfung, die Concentration maassgebend ist. Es machen sich vielmehr bei dem Lösungsvorgange auch schon im ersten Stadium ausser der Concentration noch andere Einflüsse geltend, und zwar solche der chemischen Eigenschaften der Medien, obwohl allerdings nur in nebensächlicherem Maasse.

4. Der zeitliche Verlauf der Wirkungen der verschiedenen Lösungsmittel auf das gelöste Enol bei annähernd gleicher Temperatur (ca. 20°) ergab, dass von allen untersuchten Medien das Chloroform den geringsten Einfluss ausübt. Das Chloroform ist für das vorliegende Enol ein ausgezeichnetes Conservierungsmittel, und es scheint, dass diese tautomere Form sich in chloroformischer Lösung ebenso lange unverändert erhält wie im homogenen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur. Es bedarf einer Zeit von ca. 2½ Monaten bis selbst in den verdünntesten Chloroformlösungen der Beginn einer Ketisirung nur eben merkbar wird.

Bei den Benzollösungen findet man nach ca. 60 Tagen eine noch schwache, aber immerhin deutlich nachweisbare Ketisirung; ungefähr in demselben Maasse wirkt das α -Bromnaphtalin, während der Einfluss des Schwefelkohlenstoffs zwar auch noch schwach, jedoch etwas stärker, als derjenige von Benzol und Bromnaphtalin ist. Die Lösungen des Enols in jedem dieser drei Medien enthalten nach Verlauf von einigen Monaten noch die weitaus grösste Menge des Gelösten in unverändertem Zustande und nur ein verhältnissmässig kleiner Antheil des Enols wird während dieses Zeitraumes in die Ketoform umgewandelt.

Ganz anders verhalten sich Aethylalkohol und Methylalkohol. Die beginnende Tautomerisation des in diesen Medien gelösten Enols ist schon nach einigen Tagen nachweisbar und nach Verlauf von 2 bis 3 Monaten ist nahezu die gesammte Menge des Enols in die Ketoform umgelagert, wie durch das enorm und fast bis auf die Werthe der Ketoform gesunkene Refractions- und Dispersions-Vermögen nachgewiesen wird.

Unter den untersuchten Medien kann man also drei verschiedene Arten unterscheiden. Zur ersten, von ausserordentlich geringer

chemischer Activität, gehört das Chloroform, zur zweiten Kategorie, deren Repräsentanten eine noch sehr schwache und langsam erfolgende Tautomerisation bewirken, zählen Benzol, Bromnaphthalin und Schwefelkohlenstoff, und die dritte Art bilden die alkoholischen Medien, bei welchen die Umwandlung des gelösten Enols eine verhältnissmässig sehr schnelle ist.

Die Versuche an den alkoholischen Medien lehren aber nicht allein, dass die Reaktionsgeschwindigkeit je nach der Natur der angewandten Medien eine sehr verschiedene ist, sondern sie ergeben weiter, dass das System der Lösungen des vorliegenden tautomerisierbaren Körpers keineswegs einem derartigen Gleichgewichtszustande zustrebt, in welchem beide desmotrope Formen in einem bestimmten Verhältnisse coexistiren und sich etwa alsdann continuirlich in einander umwandeln. Der Vorgang wird vielmehr erst dann stationär, wenn die Umlagerung der einen Form in die andere, des Enols in das Keton, eine vollständige geworden ist.

5. Der schon früher von mir als wahrscheinlich bezeichnete Zusammenhang zwischen der tautomerisirenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer dissociirenden und dielektrischen Kraft hat sich durchaus bestätigt gefunden. Die Alkohole, welche unter den hier studirten Medien die Tautomerisation bei weitem am meisten begünstigen, zeigen auch das grösste Dissociationsvermögen und die grössten Dielektricitätsconstanten. Bei Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Bromnaphthalin ist die dissociirende und dielektrische Kraft ebenso wie die tautomerisirende ausserordentlich viel schwächer. Eine zahlenmässige Proportionalität findet aber, wie zu erwarten war, in keiner dieser Bezeichnungen statt.

6. Der festgestellte Zusammenhang unter den tautomerisirenden, dissociirenden und dielektrischen Kräften der Medien giebt nun auch Aufschluss über den Vorgang der desmotropen Umwandlungen in Lösungen.

Die Enole sind hydroxylhaltige, schwache Säuren und Elektrolyte. Wenn nun ein derartiger Körper in einem Medium aufgelöst wird, welches sehr schwach dissociirende, insbesondere nur geringe ionisirende Kraft besitzt, so werden wohl die Molekularcomplexe des gelösten Körpers zerfallen können, eine Ionisation wird aber nicht oder nur in äusserst geringem Maasse stattfinden. Ein solches Medium ist das Chloroform, und seine Rolle im Lösungsvorgange ist demnach, wenn auch nicht vollkommen, so doch vorwiegend diejenige des Vacuums bei der Verdampfung. Besteht aber das Medium aus einer Substanz von stärker dissociirender, nicht nur aggregatspaltender, sondern auch schon merklich ionisirender Kraft, so wird der vorliegende schwache Elektrolyt, das Enol, namentlich bei genügender Verdünnung, zum Theil ionisirt. Wäre nun das Enol ein gewöhnlicher Elektrolyt,

so würde dieser Zustand stationär bleiben. Das Anion, nämlich der mit dem Hydroxylwasserstoff in der Enolmolekel ursprünglich verbunden gewesene Rest, enthält aber im vorliegenden Falle, dem Hydroxylwasserstoff benachbart, eine Aethylenbindung, $C = C - O -$, welche die besondere, den Enolen eigenthümliche Tendenz besitzt, Wasserstoff an sich zu reissen und hierdurch in die aliphatische Bindung, $C - CH = O$, überzugehen. Indem also der abdissoziirte Kationwasserstoff zu dieser Umwandlung benutzt wird und hierbei seine positive Ladung abgiebt, verliert gleichzeitig der Anionhydroxylsauerstoff seine negative Ladung und verwandelt sich in Carbonylsauerstoff. Hierdurch scheidet der ionisirte Antheil des Enols aus dem elektrolytischen System aus, da er in die elektrisch neutrale, nicht dissociirbare Ketoform übergeführt wird. Zur Herstellung des gestörten Gleichgewichts wird nun eine neue Anzahl von Enolmolekeln ionisirt, dann wieder ketisirt und so fort, bis schliesslich die Umwandlung eine vollständige geworden ist. Dieser Vorgang verläuft natürlich um so rascher, je grösser die Ionisationskraft des betreffenden Mediums ist. Das Benzol, der Schwefelkohlenstoff und das Bromnaphthalin wirken erheblich stärker ionisirend und also auch ketisirend, als das Chloroform, aber noch viel intensiver wirken die durch weit grössere dielektrische und ionisirende Kraft sich auszeichnenden Alkohole.

Die tautomerisirende Kraft der Medien bildet demnach auch ein Maass ihrer ionisirenden Kraft, und es ergeben sich zugleich weitere Schlüsse über das elektrolytische Verhalten der in verschiedenen Medien gelösten Enole, welches von demjenigen gewöhnlicher Elektrolyte wesentlich abweichen muss.

7. Da die Tautomerisation ebenso wie die Spaltung von Molekularaggregaten und die Ionisation sowohl durch Erwärmung, als auch durch Vermittelung der Energie gewisser Lösungsmittel bewirkt werden kann, so folgt daraus, dass irgend ein Zusammenhang zwischen Wärmeenergie und Medialenergie bestehen sollte.

Eine solche Correlation ergab sich in der That im weitesten Umfange, zunächst zwischen der Verdampfungswärme und der Medialenergie, und zwar ebenso für die anorganischen wie für die organischen Lösungsmittel. Die Verdampfungswärme derselben ist um so grösser, je grösser ihre Dielektricitätsconstante und überhaupt ihre Medialenergie. An der Spitze steht in allen diesen Eigenschaften das Wasser. Eine strenge Proportionalität besteht aber zwischen der Verdampfungswärme und den übrigen Eigenschaften ebensowenig, als zwischen der Dielektricitätsconstante und der aggregatpaltenden oder ionisirenden Kraft.

Aus der Verdampfungswärme lässt sich bekanntlich unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze diejenige Fraction der

Wärmemenge berechnen, welche zu innerer Arbeit benutzt wird, und man kann auch unter obiger Voraussetzung ohne wesentlichen Fehler diese sogenannte Disgregationswärme der Verdampfungswärme selbst proportional setzen, woraus dann weiter folgt, dass die Medialenergie der Lösungsmittel ihrer Disgregationswärme correlativ ist.

Der nämliche Zusammenhang ergab sich auch zwischen der Medialenergie und der Schmelzwärme, welche ebenfalls der Disgregationswärme annähernd proportional gesetzt werden darf. Das Wasser zeigt bei weitem die höchste Schmelzwärme, während die schwachen Dielektrica und Dissociationsmittel, wie die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogenverbindungen, geringe Schmelzwärmen aufweisen.

Sogar die specifische Wärme der Lösungsmittel im flüssigen Zustande, obwohl eine sehr complicirte Constante, aus welcher sich die zu innerer Arbeit benutzte Disgregationswärme nicht berechnen lässt, bestätigt die nachgewiesene Correlation zwischen Medialenergie und Wärmecapacität. Die beiden Dissociationsmittel, das Wasser und das Ammoniak, zeigen wie die höchste Verdampfungs- und Schmelz-Wärme, so auch die höchste specifische Wärme, dann folgen die Alkohole, die Fettsäuren, Nitrile etc., und im weiten Abstände davon kommen das Benzol und seine Homologen, die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe und der Schwefelkohlenstoff, also die schwachen Dielektrica. Hinsichtlich der specifischen Wärme im flüssigen Zustande bilden jedoch die Paraffine eine Ausnahme, indem sie, obwohl ihre Medialenergie gering und auch ihre Verdampfungs- und Schmelz-Wärme (Disgregationswärme) schwach ist, doch ziemlich grosse specifische Wärme zeigen. Die Ausnahmestellung ist wahrscheinlich einem Nebenumstande zuzuschreiben, nämlich dem hohen Wasserstoffgehalte der Paraffine, da der Wasserstoff selbst von allen Körpern bei weitem der grössten Wärmemenge zur Temperaturerhöhung bedarf, obwohl die Disgregationswärme desselben wie auch diejenige der Paraffine, im Verhältniss zur Disgregationswärme anderer Elemente und Verbindungen, nur gering ist.

8. Also diejenigen Lösungsmittel, bei welchen durch die Verdampfungs- und Schmelz-Wärme, und in der Regel auch durch die specifische Wärme im flüssigen Zustande grosse Cohäsionskräfte angezeigt werden, zeichnen sich durch bedeutende Medialenergie aus. Es sind dies nun vorzugsweise associirte Körper, wie Wasser, Ammoniak, Alkohole, Fettsäuren, Nitrile etc. — überhaupt im Grossen und Ganzen Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen, welche zur Bildung von Molekularaggregaten neigen. Bei diesen muss ein erheblicher Theil des in Form von Wärme zugeführten Energieinhalts zur Disgregation der complexen Molekeln benutzt werden. Ein anderer Theil wird aber zur Verrichtung von Arbeit innerhalb der Molekeln, zur Lockerung des Atomzusammenhangs, verwandt, und unter geeigneten

Umständen wird daher auch die Disgregationswärme nicht associirter Lösungsmittel und somit ihre Medialenergie eine erhebliche sein können.

Wie man nun auch den Zusammenhang der Wärmecapacität oder der Disgregationwärme der Lösungsmittel mit ihrer Medialenergie erklären mag, auf alle Fälle wird der Nachweis desselben von praktischem Werthe sein.

9. Aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich, dass eine tautomerisirbare Verbindung, welche im homogenen Zustande ein Enol ist, in geeigneten Medien gelöst, mehr oder weniger rasch in die Ketoform übergehen kann. Diese Umwandlung muss durch Zufügung von Ketonreagentien, wie Hydroxylamin, Hydrazinen etc. nothwendig beschleunigt werden, indem das Gleichgewicht durch Beseitigung der Ketoform, Vereinigung derselben mit dem Reagens, gestört wird. Ebenso können sich aber eventuell auch Enolreagentien, wie Säureanhydride, Phenylisocyanat u. s. w., aus einer im homogenen Zustande in der Ketoform bestehenden Verbindung die Enolform herstellen, namentlich in Gegenwart derartige Umwandlungen begünstigender Lösungsmittel. Da somit chemische Reagentien sich aus tautomerisirbaren Körpern, insbesondere in Lösungen, diejenige desmotrope Form schaffen können, welche sich dem betreffenden Enol- oder Keton-Reagens anpasst, so folgt daraus, dass eine lediglich chemische Prüfung in vielen Fällen keinen sicheren Schluss über die jeweilige, im homogenen Zustande vorliegende, desmotrope Form eines tautomerisirbaren Körpers zulässt.

10. Die Ketone verhalten sich kryoskopisch normal, die Enole dagegen, gerade so wie die Phenole, je nach Art, Zahl und Stellung der Substituenten, bald normal und bald anormal. Aus dem normalen Verhalten eines tautomerisirbaren Körpers, z. B. eines Camphers, lässt sich demnach niemals schliessen, ob ein Keton oder ein Enol vorliegt, und die kryoskopische Methode ist somit zur Diagnose von Terpenketonen und Terpenenolen, wie überhaupt zur Unterscheidung desmotroper Formen, gänzlich unbrauchbar.

11. Die elektrolytische Methode wird, wenn sie erst auf diesem Gebiete näher geprüft worden ist, gewiss zur Kennzeichnung von Tautomeriefällen anwendbar sein. Namentlich wird man sich aber neben der chemischen Prüfung der bewährten spectrometrischen Methode zur Diagnose bedienen können.

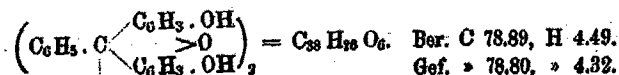
Heidelberg, im Juli 1899.

387. Hans von Liebig: Condensation von Benzil und Benzoin mit Resorcin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Wittstein'schen Laboratorium München.]
(Eingegangen am 10. August.)

Im vorletzten Heft des »Chem. Centralblatts«¹⁾ wurde eine Arbeit von Francis R. Japp und Andrew N. Meldrum über Furfuran-derivate von Benzoin und Phenolen mitgetheilt. Unter Anderem war Benzoin auch mit Resorcin mittels 73-procentiger Schwefelsäure condensirt worden. Dieses Referat einerseits, der Wunsch andererseits, mit ähnlichen Arbeiten auf dem Fluorescenzgebiete nicht in Collision zu kommen, veranlassen mich, zu einer vorläufigen Mittheilung der ersten Versuchsergebnisse einer vor Kurzem begonnenen Arbeit.

25 g Benzil wurden mit 25 g Resorcin 12 Stunden lang auf ungefähr 160° im Oelbade erhitzt. Die zähe, rothbraune Schmelze wurde mit kaltem Benzol verrieben. Es hinterbleibt ein krystallinisches rothgefärbtes Pulver. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol schmilzt der Körper constant bei 168°. Er ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, heissem Benzol und Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther. Die Substanz krystallisirt aus Benzol in farblosen, rhombischen, oft nadelförmig schmalen Blättchen, aus Alkohol beim Verdunsten auf dem Wasserbad in eigenthümlich angeordneten, vier- oder sechs-seitigen Krystallen, deren Ecken mit dem Mittelpunkt durch Kanten verbunden sind; die dadurch abgetheilten Dreiecke sind parallel den entsprechenden Aussenseiten gestreift. Der Körper bildet analog dem Fluorescein mit Leichtigkeit Brom- und Nitro-Derivate. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure kalt langsam mit allmählicher Gelbfärbung, heiss mit Rothfärbung ohne Fluorescenz. Alkalische Lösungen färben sich an der Luft allmählich dunkelroth ohne Fluorescenz.



Durch Erhitzen mit Chlorzink liess sich die Substanz nicht in einen fluorescirenden Körper überführen. Trocken erhitzt, verkohlt der Körper unter Entwicklung eines intensiven Triphenylmethangeruchs. Kocht man die Substanz mit Natronlauge, so fällt beim Ansäuern der erkalteten Lösung ein krystallinischer Niederschlag aus, der nun nicht mehr in Benzol löslich ist. Er ist in Aether und Alkohol schwerer löslich, als der bei 168° schmelzende Körper und scheidet sich aus Alkohol allmählich in schön ausgebildeten, rhomboëderähnlichen Krystallen aus. Diese Rhomboëder können auch

¹⁾ 1899 Bd II, S. 250.

direct aus der Schmelze gewonnen werden, wenn man dieselbe mit Natronlauge kocht, den durch Säuren ausgefällten Niederschlag in heissem Alkohol löst und einige Stunden stehen lässt. Bei längerem Aufbewahren verwittern die Krystalle.

0.3217 g verloren bei 105° 0.0825 g Wasser.
Ber. für $C_{28}H_{26}O_6 + 11H_2O$ 0.0821 g

Nach dem Trocknen zeigte der bräunlich gewordene Körper den Schmp. 168° und stimmte auch in den übrigen Eigenschaften mit dem Ausgangsmaterial überein. Eine Analyse des getrockneten Körpers ergab entsprechende Werthe.

Gef. C 79.06, H 4.61.

Die rothbraune Farbe der Schmelze rührt von einem in geringen Mengen gebildeten Farbstoff her, der sich in Alkalien mit grüner Fluorescenz löst. Dieser Farbstoff entsteht als Hauptproduct, wenn man die Schmelze in Gegenwart von Chlorzink vornimmt. Die so erhaltene, harte, schwarze Schmelze wurde pulverisirt in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Der braunflockige Niederschlag wurde mit Salzsäure gekocht, nochmals in Natronlauge gelöst und mit Essigsäure in dunklen, rothen Flocken ausgefällt. Der im Exsiccator getrocknete Niederschlag schmolz bei 114°. Er war leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton mit grüner Fluorescenz; in Natronlauge mit rothbrauner, in sehr verdünnter Lösung rosarother Farbe mit grüner Fluorescenz; sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Petroläther.

$C_{28}H_{26}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 75.37, H 4.79.
Gef. » 75.18, » 5.01.

Der Körper färbt die thierische Faser salmroth bis braun, sein Nitroderivat gelb bis braun, sein Bromderivat rosaroth bis roth.

Aus den sauren Filtraten scheiden sich bei längerem Stehen feine, durch den Farbstoff etwas gelb gefärbte Flocken ab, die sich unter dem Mikroskop in Nadelaggregate auflösen. Der Körper wurde ohne Umkrystallisiren im Exsiccator getrocknet und analysirt.

$C_{28}H_{26}O_6 + 2H_2O$. Ber. C 74.26, H 4.88.
Gef. » 74.09, » 4.82.

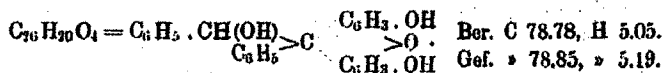
Auf dem Wasserbade erwärmt, färbt sich der Körper bräunlich und kann nun aus Benzol umkrystallisirt werden. Die so erhaltene Substanz erwies sich als identisch mit dem bei 168° schmelzenden Körper.

Bei der Behandlung der in Gegenwart von Chlorzink erhaltenen Schmelzen aus Resorcin und Ketonen bzw. Aldehyden mit Alkalien beobachtet man häufig (besonders schön z. B. bei Benzophenol) eine blaue Fluorescenz, die jedoch schnell der grünen Fluorescenz weicht. Aus der Benzilschmelze konnte ein intensiv blau fluorescirender Körper

in sehr geringen Mengen auf folgende Weise isolirt werden: Die pulverisirte Schmelze wurde mit Glycerin gekocht, die erkaltete Lösung in stark verdünnte Salzsäure gegossen, abfiltrirt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt und bis zur Dickflüssigkeit eingedampft. Hierbei scheidet sich der letzte Rest des grün fluorescirenden Körpers aus. Die abfiltrirte Glycerinlösung fluorescirt mit Alkalien versetzt blau. Durch Ansäuern, Ausäthern, Aufnehmen in wenig Ammoniak und vorsichtiges Ausfällen mit Säuren kann der gesuchte Körper in braunen Flocken erhalten werden. Seine Lösung in Natronlauge ist zuerst dunkelroth mit prachtvoll violetblauer Fluorescenz; verliert aber allmählich die Fluorescenz und nimmt eine unbestimmte, grünlich-braungelbe Farbe an. Im Gegensatz dazu ist die Fluorescenz der ammoniakalischen Lösung zuerst schwach, gewinnt aber bei längerem Stehen immer mehr an Intensität, die Lösung erscheint dann im auffallenden Licht stumpf dunkelblau, im durchfallenden bräunlich.

25 g Benzoin wurden mit 25 g Resorcin 6 Stunden lang im Oelbad auf 180° erhitzt. Die honiggelbe, honigconsistente Schmelze wurde mit Natronlauge gekocht. Aus dem angesäuerten Filtrat fällt ein rother Farbstoff in Flocken aus, der sich in Bezug auf Löslichkeit und Fluorescenz genau wie der Benzilfarbstoff verhält. Die Farbe des getrockneten Niederschlages ist heller roth.

Der grösste Theil der Schmelze bleibt als bröckelige, gelblich-weiße Pulvermasse ungelöst zurück. Dieselbe lässt sich leicht aus heissem Alkohol umkrystallisiren und wird daraus in schmutzig-weißen Nadeln vom Schmp. 134° erhalten. Der Körper ist in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform heiss sehr leicht, in Petroläther und Wasser sehr schwer löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst er sich in hellgrüner Farbe, die jedoch sofort in ein grünliches Braun übergeht.



Der Körper bildet mit Leichtigkeit Brom- und Nitro-Derivate. Schmelzen mit Zinkchlorid führt nicht zu fluorescirenden Körpern.

Ein zweites Mal wurde die Schmelze mit Natronlauge erwärmt und das Ganze ungefähr 3 Wochen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war die Masse in heisser Natronlauge vollständig löslich geworden. Aus der erkalteten Lösung krystallisirte ein Natriumsalz in prachtvoll violetblau schimmernden, nach dem Trocknen klebrigen Blättchen aus, die in heissem Aether, Alkohol und Benzol etwas löslich sind. Durch Versetzen mit Säuren erhält man die natriumfreie Verbindung als hellbraunes, allmählich erstarrendes, klebriges Harz. Dasselbe löst sich in Alkohol, Aether, Benzol mit schwachblauer Fluorescenz und liefert mit Natronlauge erhitzt wieder das violette

Salz. Die Analyse der hellbraunen Substanz ergab einen auffallend hohen Kohlenstoffgehalt.

Gef. C 79.74, H 4.94.

Aus Petroläther, in welchem die Substanz etwas löslich ist, scheidet sie sich in weissen, am Glase festhaftenden, moosartig verzweigten Krystallaggregaten aus, deren Anordnung oft lebhaft an die Alge *Cosmarium Botrytis* erinnert. Das Natriumsalz der krystallisirten Substanz schimmert schwach blau oder rein weiss.

Die mit Zinkchlorid versetzte Schmelze von Benzoin und Resorcin war fast ganz in heisser Natronlauge löslich. Aus der erkalteten Lösung schied sich ein Natriumsalz in prachtvoll goldgelb schimmernden Blättchen aus. Mit Ausnahme der Farbe zeigte der Körper alle unangenehmen Eigenschaften des vorher beschriebenen.

In Natronlauge gelöst blieb in vorwiegender Menge der schon oben erwähnte, grün fluorescirende Körper.

Gegen Oxydationsmittel sind die angeführten Substanzen sehr empfindlich. Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt. Aus den farblosen Substanzen wurden durch Oxydation keine fluorescirenden Farbstoffe erhalten; die fluorescirenden Farbstoffe verlieren durch Oxydation die Fluorescenz.

Ich gedenke, durch Condensation von Resorcin mit Aldehyden und Ketonen in analoger Weise wie oben einerseits mit, andererseits ohne Chlorzink weiteres Material zu schaffen, um durch vergleichendes Studium der erhaltenen Körper eventuell Beiträge zur Beurtheilung der Beziehung zwischen Fluorescenz und chemischer Constitution liefern zu können.

368. J. Gadamer: Ueber die ätherischen Oele und Glucoside einiger Kressenarten.

(Eingegangen am 12. August.)

In diesen Berichten¹⁾ habe ich seiner Zeit einen kurzen Bericht über die Glucoside des schwarzen und weissen Senfsamens publicirt. In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde dann der Nachweis erbracht, dass das ätherische Senföl der Meerrettigwurzel (*Cochlearia Armoracia*) mit dem Allylsenföl identisch ist und seine Entstehung ebenfalls der Spaltung des Sinigrins durch Myrosin verdankt²⁾. Im weiteren Verfolge des gesteckten Zieles wurde das ätherische Oel von *Cochlearia officinalis* untersucht³⁾, auf dessen optische Activität

¹⁾ Diese Berichte 30, II, 2322 u. 2327.

²⁾ Archiv d. Pharm. 1897, 577. ³⁾ Archiv d. Pharm. 1899, 92.

hier nur hingewiesen sein soll. Die Versuche, das Glucosid, welches dem Löffelkrautöl zu Grunde liegt, darzustellen, waren indessen erfolglos, selbst Spaltungsproducte konnten bisher nicht gewonnen werden, obwohl über die Existenz eines dem Sinigrin entsprechenden Glucosides in dem Löffelkrautöl kein Zweifel sein konnte.

Ein geeigneteres Material zur Fortführung der mit den oben citirten Arbeiten begonnenen Untersuchungen boten verschiedene Kressenarten, deren senfölgartiger Geruch bereits A. W. Hofmann zur Untersuchung eingeladen hatte. A. W. Hofmann's Arbeiten, welche sich auf das Oel von *Tropaeolum majus*¹⁾, *Nasturtium officinale*²⁾ und *Lepidium sativum*³⁾ erstreckten, förderten jedoch die überraschende Thatsache zu Tage, dass die ätherischen Oele dieser Pflanzen keine Senföle, sondern Nitrile seien, die sich von den erwarteten Senfölen nur durch das Fehlen des Schwefels unterscheiden. In *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum* fand A. W. Hofmann anstelle des erwarteten Benzylsenföls das Benzylcyanid, in *Nasturtium officinale* das nächst höhere Homologe, das Phenyläthylencyanid oder Phenylpropionitril. Den Gedanken, dass diese Nitrile erst durch Zersetzung der primär vorhandenen Senföle entstanden sein könnten, weist A. W. Hofmann⁴⁾ durch eine scheinbar einwandfreie Argumentation zurück.

Dass A. W. Hofmann trotz alledem das Opfer eines Irrthums geworden ist, habe ich für das *Tropaeolumöl* vor Kurzem nachgewiesen⁵⁾. Die Untersuchung von *Lepidium sativum* und *Nasturtium officinale*, zu der sich noch die von *Barbarea praecox* gesellt hat, ist nunmehr auch soweit beendet, dass ein kurzer, die Kressenöle zusammenfassender Bericht gegeben werden kann. Die ausführliche Mittheilung wird binnen Kurzem im »Archiv der Pharmacie« erscheinen.

I. *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum*.

a) Das ätherische Oel.

Die ätherischen Oele von *Tropaeolum majus*, der Kapuzinerkresse, und von *Lepidium sativum*, der Gartenkresse, sind identisch, und zwar bestehen dieselben ihrer Hauptsache nach aus Benzylsenföl. Sie wurden dargestellt durch Destillation des innig zerkleinerten frischen Krautes mit Wasserdämpfen. Das trübe Destillat enthielt zahlreiche Oeltröpfchen und besass einen intensiven Kressengeruch. Durch Auswaschen mit Kochsalz und Ausschütteln mit Aether wurde das Oel isolirt. Die Hauptmenge desselben siedet zwischen 243 und 247°

¹⁾ Diese Berichte 7, 518.

²⁾ Diese Berichte 7, 520.

³⁾ Diese Berichte 7, 1293.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 522.

⁵⁾ Archiv d. Pharm. 1899, 111.

(uncorr.) unter theilweiser Zersetzung, wie der auftretende starke Cyangeruch beweist. Ausser Benzylsenföl sind stets wechselnde Mengen Benzylcyanid beigemischt, wie ja auch das naturliche Allylsenföl stets kleinere oder grössere Quantitäten des Allylcyanids enthält. Der Gehalt an Benzylcyanid ist im Wesentlichen abhängig von dem Grade der Zerkleinerung des Ausgangsmaterials; je weniger weitgehend dieselbe ist, desto höher ist der Gehalt an Benzylcyanid. Die Erklärung hierfür liegt in der Thatsache, dass die ätherischen Oele der beiden Pflanzen nicht als solche in denselben enthalten sind, sondern in der Form von Glucosiden, die erst unter dem Einfluss eines Fermentes, des Myrosins, Senföl liefern. Glucosid und Ferment befinden sich aber in getrennten Räumen, ob in verschiedenen Zellen oder in verschiedenen Organen in und derselben Zelle, bleibt dahingestellt¹⁾.

Die Glucoside selbst sind leicht zersetzlich und bilden namentlich bei Gegenwart freier Säuren beim Erhitzen mit Wasser Benzylcyanid. Reines Benzylsenföl kann daher nur dann gewonnen werden, wenn die Berührung des Glucosides mit dem Ferment eine vollkommene ist. Selbst durch Zermahlen der Pflanzentheile ist dies nur theilweise erreichbar. Bei der Destillation der ganzen Pflanzentheile wird naturgemäss im Wesentlichen nur Benzylcyanid gebildet. Offenbar ist das von A. W. Hofmann untersuchte Oel auf letztere Weise dargestellt worden, und es findet hierdurch sein auffälliger Befund eine natürliche Erklärung. Die Identität des untersuchten ätherischen Oeles mit Benzylsenföl wurde durch die Ueberführung in den Thioharnstoff bewiesen, der bei 162–163° (uncorr.) schmolz und nach $C_8H_{10}N_2S$ zusammengesetzt war.

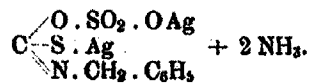
b) Das Glucosid.

Wie die ätherischen Oele sind auch die Glucoside von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum* mit aller Wahrscheinlichkeit identisch. Der exacte Beweis dafür konnte bisher deswegen nicht erbracht werden, weil die Glucoside selbst noch nicht gewonnen werden konnten. Für die Identität spricht jedoch die vollständige Uebereinstimmung der Spaltungsproducte in allen ihren Eigenschaften. Die Glucoside sind anscheinend von geringer Krystallisationsfähigkeit, da syrupöse Extracte, die 25 und mehr Procent des Glucosides enthielten, eine Krystallbildung bisher nicht beobachten liessen. Das Verhalten gegen Silbernitrat gab jedoch ein Mittel an die Hand, einen Einblick in die Natur des Glucosides zu gewinnen.

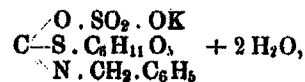
¹⁾ Ich vermüthe, dass das Glucosid als salzartiger Körper im Zellsaft der Vacuolen, das Ferment als Eiweisskörper im Protoplasten enthalten ist. Der exacte Beweis dafür kann natürlich nur von einem Botaniker von Fach erbracht werden.

Auf die Methode, welche zur Gewinnung der Glucoside selbst angewendet wurde, soll hier nicht näher eingegangen werden. Es möge der Hinweis genügen, dass alle bei den früheren Arbeiten gemachten Erfahrungen im vollsten Maasse ausgenützt wurden und dass als Ausgangsmaterial der Samen verwendet wurde.

Zur Darstellung der Silberverbindung wurde eine wässrige Lösung des Extractes tropfenweise mit Silbernitrat versetzt. Der zunächst entstehende Niederschlag löste sich anfänglich beim Umschütteln wieder auf. Mit dem Silberzusatz wurde aufgehört, als der allmählich bestehen bleibende Niederschlag eine weitere Vermehrung nicht mehr erfuhr. Zur Untersuchung war dieses Salz direct nicht geeignet, da es, ausser anderen Verunreinigungen, nicht unerhebliche Mengen von Chlorsilber enthielt. Das beim Sinigrin erprobte Verfahren bewährte sich auch hier. In Ammoniakflüssigkeit löste sich das Silbersalz momentan auf, um sich nach wenigen Augenblicken unter Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak als gut krystallisirter Körper wieder auszuscheiden, der in Ammoniak nicht mehr löslich war. Das durch wiederholte Ueberführung in das ammoniakfreie Salz mittels Salpetersäure und darauf folgende Zurückverwandlung in die Ammoniakverbindung gereinigte Präparat besass die Zusammensetzung $C_6H_{13}N_3Ag_2S_2O_4$ oder



Diese Verbindung ist sehr beständig und giebt Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nicht ab. Sie ist durchaus analog der Ammoniaksilberverbindung, welche aus dem Sinigrin gewonnen wurde, und gleicht derselben in ihrem ganzen Verhalten, sodass eine Detailirung nicht nöthig erscheint. Da das glucosidhaltige Extract ferner reichliche Mengen von Kalium enthält, bei ungeeigneter Behandlung auch grössere Mengen von Kaliumsulfat in demselben gebildet werden, halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass auch die Glucoside von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum*, wie das Sinigrin, Kaliumverbindungen sind. Es dürfte denselben daher die Formel:



zuzuertheilen sein.

Was die Nomenclatur anbetrifft, so habe ich für dies Glucosid den Namen »Glucotropaeolin« vorgeschlagen. Die Säure, deren Kaliumsalz das Glucotropaeolin ist, möge Glucotropaeolinsäure, die Säure endlich, deren Silbersalz vorstehend beschrieben ist, Tropaeolinsäure genannt werden. Bezüglich der Nomenclatur des Sinigrins und Sinalbins und ihrer Spaltungsproducte sei auf die im »Archiv der Pharmacie« 1899, Seite 119 und 120 gemachten Angaben verwiesen.

II. Nasturtium officinale und Barbaraea praecox.

a) Das ätherische Oel.

Die ätherischen Oele von *Nasturtium officinale* — der Brunnenkresse — und *Barbaraea praecox* — der Winterkresse — sind ebenfalls mit einander identisch und sind als Phenyläthylensöl aufzufassen von der Formel: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : CS$. Für die Darstellungsweise gilt dasselbe, was für die Oele von *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum* oben mitgeteilt wurde. In der nämlichen Weise, wie dort, erklärt es sich, warum A. W. Hofmann aus *Nasturtium officinale* nur Phenylpropionitril erhalten hat.

Das ätherische Oel der überschrieblich genannten Pflanzen wurde als Phenyläthylensöl durch die Ueberführung in den Thioharnstoff erkannt, dessen Schmelzpunkt bei 135—136° (Bertram und Walbaum 137¹⁾) lag und dessen Analyse zu der Formel $C_6H_{12}N_2S$ führte.

b) Das Glucosid.

Die zur Darstellung der mit einander identischen Glucoside angewandte Methode war die nämliche, wie bei *Tropaeolum majus* und *Lepidium sativum*; auch hier diente als Ausgangsmaterial der reife Samen der beiden Pflanzen. Der Erfolg war kein besserer, obwohl die gereinigten, syrupösen Extracte über 35 pCt. des Glucosides enthielten.

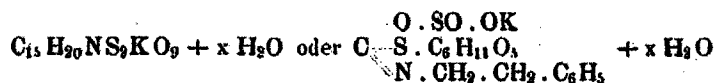
Die Silberverbindungen führten, wenn auch auf etwas anderem Wege, wiederum zur Erkenntnis der Natur des Glucosides. Die wässrige Lösung des Extractes verhielt sich gegen Silbernitrat genau so, wie vorher für *Tropaeolum majus* etc. geschildert wurde. Der Niederschlag, welcher aus Chlorsilber und nasturtiinsaurem Silber, wie die Verbindung genannt werden soll, bestand, löste sich nach dem Absaugen ebenfalls leicht in Ammoniak auf und gab namentlich auf Zusatz von starkem Salmiakgeist binnen kurzer Zeit gut krystallisirte Ausscheidungen, die im Wesentlichen analog den oben beschriebenen Ammoniaksilberverbindungen zusammengesetzt waren. Immerhin waren nicht unbedeutende Verschiedenheiten zu beobachten, die das Salz, wie zahlreiche Analysen bewiesen, ungeeignet zur Charakterisirung des ursprünglichen Glucosides machten.

Erstens ist das angelagerte Ammoniak, welches ebenfalls zwei Moleküle beträgt, nur lose gebunden, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn nicht ganz, so doch nahezu vollständig wieder abgegeben wird. Zweitens wird bei dem Auflösen des Silbernasturtiats in Ammoniak selbst bei Gegenwart überschüssigen Silbernitrats stets ein Theil des Silbers durch Ammonium ersetzt. Die dritte Verschiedenheit gab eine bequeme Methode an die Hand, die ursprünglich sich abscheidende Verbindung, das Silbernasturtiat, in

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie, 50, 555—561.

völlig reinem Zustande zu gewinnen. Bei Gegenwart von Ammoniumnitrat löst sich nämlich das Silbernasturtiat in Ammoniak zwar ebenfalls leicht auf, hingegen erfolgt nicht eine Abscheidung des krystallisirten Ammoniak Silbernasturtiates aus dieser Lösung. Die so dargestellte, leicht filtrirbare Lösung lieferte nach Zusatz von Silbernitrat beim Uebersättigen mit Salpetersäure einen rein weissen Niederschlag von der Formel, $C_9H_7NAg_3S_2O_4 + 2H_2O$. Eines der beiden Moleküle Krystallwasser wird schon beim Liegen an der Luft abgegeben, während das zweite selbst über Schwefelsäure gebunden bleibt. Dieses Verhalten erinnert wiederum an das bei dem »sinigrinsauren Silber« beobachtete, welches ebenfalls zwei Moleküle Wasser enthält, von denen nur eines über Schwefelsäure weggeht.

Da die Extracte, welche aus *Nasturtium officinale* und *Barbareae praecox* dargestellt wurden, ebenfalls reichlich Kalium und bei ungeeigneter Behandlung Kaliumsulfat enthielten, dürften auch die in diesen Pflanzen vorkommenden Glucoside als Kaliumsalze aufzufassen sein. Man wird deshalb kaum fehlgehen, wenn man ihnen die Formel,

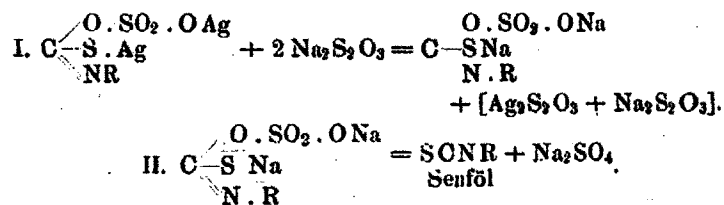


zuertheilt.

Entsprechend der bei *Tropaeolum majus* gewählten Nomenclatur soll das Glucosid als Gluconasturtiin, die demselben zu Grunde liegende Säure als Gluconasturtiinsäure und die Säure endlich, von der sich das Silbersalz ableitet, als Nasturtiinsäure bezeichnet werden.

Zum Schluss möge noch das Verhalten der Silberverbindungen gegen Natriumthiosulfat eine Erwähnung finden, da dasselbe meines Erachtens eine weitere Stütze für die von mir aufgestellten Constitutionsformeln bedeutet. Die Silberverbindungen lösen sich nämlich beim Schütteln mit überschüssigem Natriumthiosulfat zunächst klar auf, unter gleichzeitiger Entwicklung des betreffenden Senföls. Die nach einiger Zeit auftretende geringe Abscheidung braunschwarzer Flocken dürfte auf eine Zersetzung des Silberthiosulfates zurückzuführen sein. Durch Schütteln mit Aether lässt sich das Senföl leicht gewinnen.

Die Reaction verläuft anscheinend nach folgenden Gleichungen:



Das zunächst gebildete Natriumsalz dürfte deswegen nicht beständig sein, weil die Gruppe SH in der Säure, $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{C} - \text{SH} \\ | \\ \text{NR} \end{matrix}$, nur schwach elektronegativen Charakter bei der Nachbarschaft der elektropositiven stickstoffhaltigen Gruppe besitzen kann.

Pharmaceutisch-chemisches Institut der Universität Marburg.

369. Paul Ehrlich und Franz Sachs:
Ueber Condensationen von aromatischen Nitroverbindungen mit Methylenderivaten.

(Erste Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Ende vorigen Jahres¹⁾ hatten wir in einer Arbeit über das Condensationsproduct aus Flavindulin und Desoxybenzoin als Vertreter einer neuen Farbstoffklasse berichtet. Es handelte sich damals um eine Reaction, die, wie sich inzwischen herausgestellt hat, für die Azoniumbasen allgemein gültig ist; diese sind nämlich in Folge ihres *p*-Chinoncharakters befähigt, sich mit Methylverbindungen in der Art zu condensiren, dass die Methylengruppe in den Kern mit einfacher oder doppelter Bindung eingreift. Kurz vorher waren die interessanten Mittheilungen von Möhlau²⁾ über die Condensation von Chinonen mit Benzhydrol, sowie von Liebermann³⁾ über Reactionen, die sich zwischen Chinonen und Indonen einerseits und Verbindungen der Malonsäuregruppe andererseits abspielen, erschienen. Da es wahrscheinlich war, dass ausser den Azoniumbasen und den Chinonen sich auch andere *p*-chinoide Körper ähnlich verhalten würden, versuchten wir die aromatischen Nitroverbindungen, die sich ja in vielen Fällen wie wahre *p*-Chinone verhalten, in dieser Weise zur Reaction zu bringen.

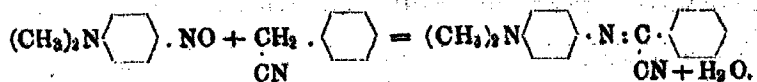
Die Condensation gelang auch überraschend leicht: das Resultat war aber ein ganz anderes, als erwartet wurde. Die aus der Vereinigung von Nitrosodimethylanilin und Benzylecyanid erhaltene Verbindung erwies sich nämlich als sauerstofffrei. Ferner ergab die Analyse, dass der neue Körper aus je einem Molekül der Componenten

¹⁾ Diese Berichte 81, 3073.

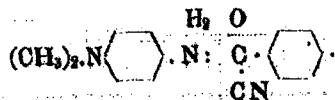
²⁾ Diese Berichte 81, 2351.

³⁾ Diese Berichte 81, 2903; 82, 260, 916.

unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden war. Er muss sich also nach folgender Gleichung gebildet haben:



Dass dem erhaltenen Product wirklich diese Constitution zukommt, bewies untrüglich die Spaltung mit Mineralsäuren. Wir erhielten bei der Behandlung des eben erwähnten Körpers mit concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser glatt Dimethyl-*p*-Phenylendiamin und Benzoylcyanid.



Die Spaltung der gegen Mineralsäuren unbeständigen Bindung C : N erfolgt also auch hier in der gewöhnlichen Weise (vergl. Oxime, Benzylidenanilin u. a.), indem sich Wasserstoff an den Stickstoff und Sauerstoff an das Kohlenstoffatom anlagert.

Die Reaction ist einer grossen Ausdehnung fähig. Fast alle Methylenverbindungen treten in der gleichen Weise in Reaction, und zwar um so leichter, je saurer die Wasserstoffatome durch benachbarte negative Radicale geworden sind. Von Nitrosoverbindungen haben wir die Reactionsfähigkeit in obigem Sinne bei den secundären und tertiären aromatischen Nitrosaminen, und, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Zedel, bei Nitrosophenolen, allerdings bisher meist nur qualitativ, festgestellt.

Am einfachsten gelingt die Condensation in alkoholischer Lösung mittels fixem Alkali, resp. Alkoholat. Die zur vollständigen Condensation nöthigen Mengen Alkali wechseln je nach dem mehr oder weniger sauren Charakter der Methylengruppe. Während man in vielen Fällen so viel Alkali zur heissen Lösung der Componenten zufügen muss, als sich für die Substitution von einem Wasserstoffatom durch das Alkalimetall ergibt, genügen in anderen Fällen, so z. B. beim Benzylcyanid schon einige Tropfen, um grosse Mengen unter starker Wärmeentwicklung zu condensiren. Bei einzelnen, besonders sauren Methylenverbindungen bedarf es nur eines Tropfens eines schwachen Alkalis, wie Piperidin, und manchmal geht die Condensation in alkoholischer Lösung auch ohne Condensationsmittel vor sich, wenn man genügend lange zum Sieden erhitzt.

Schliesslich findet die gleiche Reaction auch ohne Lösungsmittel statt, wenn man z. B. Nitrosodiäthylanilin und Benzylcyanid im Oelbad auf 140° erhitzt.

Durch die Säurespaltung wird es in manchen Fällen gelingen, Ketone aus den entsprechenden Methylenderivaten darzustellen, wo dies bislang nicht möglich war. Denn Condensation und Spaltung verlaufen bei den bisher untersuchten Beispielen quantitativ.

Ausser den eigentlichen Methylverbindungen reagieren auch mehrwerthige Phenole mit tertiären aromatischen Nitrosaminen, wahrscheinlich aber in anderer Weise. Die erhaltenen Producte unterscheiden sich von schon bekannten, aus den gleichen Componenten in eisessigsaurer, resp. neutral-alkoholischer Lösung erhaltenen Verbindungen¹⁾. So ist z. B. das aus Nitrosodimethylanilin und Resorcin erhaltene Derivat in Alkalien löslich, in Säuren unlöslich, während ein von Meldola aus denselben Körpern beim Kochen mit Eisessig erhaltenes Product sich in seiner Löslichkeit gerade umgekehrt verhält. Indessen geht unsere Verbindung beim Erhitzen mit Eisessig in die andere über, dürfte also eventuell mit ihr isomer sein.

Von den Methylverbindungen sind bisher eingehender von uns nur die Derivate des Benzylcyanids untersucht worden. Die mit diesen Körpern erhaltenen Condensationsproducte zeichnen sich alle durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit aus, die besonders bei den Derivaten des Diäthylanilins hervortritt; diese sind auch die intensiv gefärbteren. Während die Derivate des Nitrosodimethylanilins nur gelb bis braun sind, sind die Diäthylderivate orange bis violettrosa gefärbt; sie färben zum Theil Wolle und Seide direct.

Wie Benzylcyanid und seine Substitutionsproducte reagieren auch u. A. Acetessigester, Malonitril, Cyanessigester, Cyanacetamid, Phenylacetamid, Phenylessigester, Phenylacetaldehyd, ferner einige Derivate des Diphenylmethans, wie Tetramethyldiamidodiphenylmethan, Diamidodiphenylmethansulfon und dessen Tetramethylderivat etc. Die zuletzt genannten Condensationsproducte gehören zu den Auraminen, sie sind amidirte Phenylauramine; das Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfonderivat giebt bei der Spaltung leicht ein schwerlösliches, gelb gefärbtes Keton.

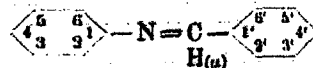
Ob Nitrosodimethylanilin mit einer Verbindung in Reaction tritt, lässt sich ohne Weiteres aus dem Farbumschlag nicht feststellen. Wir hatten einen solchen auch bei Aceton beobachtet. Als Grund der Farbenänderung ergab sich hier die Bildung von Tetramethyldiamidoazoxybenzol, über das der eine von uns, (S.), einige Versuche anstellte. Schraube hatte schon die Bildung dieses Körpers aus Nitrosodimethylanilin und alkoholischem Kali beobachtet²⁾. Die Leichtigkeit der Bildung wächst mit zunehmender Concentration, das alkoholische Kali wirkt als Reductionsmittel, indem sich in concentrirten Lösungen mit explosionsartiger Heftigkeit Kaliumacetat bildet. Auch wenn man Nitrosodimethylanilin für sich im Oelbad auf 190–195° erhitzt,

¹⁾ Vgl. D. R.-P. 57547, 57988, 59034; diese Berichte 12, 2065.

²⁾ Diese Berichte 8, 619.

bildet sich als Hauptproduct diese Verbindung, neben Dimethylanilin u. A. Wie leicht dieser Körper entsteht, ergibt sich daraus, dass man Nitrosodimethylanilin in trockenem Benzol mit Natrium kochen kann, ohne dass eine Veränderung eintritt; giebt man aber einige Tropfen Alkohol hinzu, so bildet sich sofort unter Farbumschlag von Grün in Braun das Azoxyderivat, das beim Erkalten auskrystallisirt und bei 243° schmilzt. Man erhält es daher oft als unerwünschtes Nebenproduct.

Was die Nomenclatur der erhaltenen Verbindungen anbetrifft, so enthalten sie alle die Gruppe C: N, für die Möhlau¹⁾ die Bezeichnung Azomethin eingeführt hat, wodurch die Nomenclatur mit derjenigen der Azoverbindungen in Verbindung gebracht wird. Wir schlagen vor, die einfachste Form, das Benzylidenanilin als Phenylazomethinphenyl²⁾ zu bezeichnen und die Substitution in den Kernen durch Zahlen, in der Methingruppe durch μ zu kennzeichnen.



Experimenteller Theil.

Nitrosodimethylanilin und Benzyleyanid.

4-Dimethylamidophenyl- μ -cyan-azomethinphenyl.

15 g Nitrosodimethylanilin werden in 100 ccm Alkohol gelöst, dazu eine Lösung von 11.7 g Benzyleyanid in der gleichen Menge Alkohol gegeben und dann in die siedende Lösung, nachdem man vom Feuer entfernt hat, 1 ccm 33-procentiger Natronlauge gegossen: da hierbei ein heftiges Aufkochen stattfindet, ist es rathsam, ein Gefäß von mindestens $\frac{1}{2}$ L anzuwenden. Man lässt darauf erkalten und filtrirt die abgeschiedenen orangerothten Krystalle ab, die man noch 1—2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle stellen centimeterlange, bläulichschimmernde, orangerothe Nadeln dar, sie sind in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, in Wasser unlöslich. Der Schmelzpunkt ist 90°.

0.2566 g Sbst.: 39.4 ccm N (30°, 762.5 mm).

$C_{16}H_{16}N_3$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.71.

Setzt man das Erhitzen nach Hinzufügen des Alkalis zu lange fort, oder ist die Menge desselben zu gross, so bildet sich ein zweiter, farbloser Körper, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist, der aber nach den Analysenzahlen ein Reductionsproduct sein muss. Es ist indessen auch ein Stickstoffatom abgespalten worden; vermuthlich ist die Dimethylamidogruppe durch Hydroxyl ersetzt worden. Die aus den Analysen berechnete Formel ist $C_{14}H_{14}ON_2$.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2250.

²⁾ cf. z. B. E. Fischer, diese Berichte 29, 794.

0.2408 g Sbst.: 0.6563 g CO₂, 0.1492 g H₂O.

0.2192 g Sbst.: 0.5987 g CO₂, 0.1819 g H₂O.

0.1092 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 745 mm).

0.1922 g Sbst.: 21.4 ccm N (22°, 752 mm).

C₁₄H₁₄O_{N₂}. Ber. C 74.84, H 6.20, N 12.40,
Gef. » 74.47, 74.43, » 6.94, 6.76, » 12.22, 12.43.

Der fragliche Körper ist eine Base, schmilzt bei 228° und ist in der Kälte sehr schwer in Toluol löslich. In Säuren löst er sich sehr leicht; das Chlorhydrat schmilzt bei 238°.

Das orangefarbene Condensationsproduct zu der entsprechenden Dihydroverbindung zu reduciren, ist bisher noch nicht gelungen. In Säuren tritt sofort Spaltung ein; es bildet sich dabei, wie schon erwähnt, Dimethyl-*p*-Phenylendiamin und Benzoylcyanid, das man auf diesem Wege leicht erhalten kann. Man kocht einmal mit verdünnter Schwefelsäure auf; es scheidet sich Oel ab, das bei tiefer Temperatur erstarrt und dann den Schmelzpunkt des Benzoylcyanides (32°) besitzt. Das Dimethyl-Phenylendiamin wurde durch die Färbung mit Chromat und die Methylenblureaction nachgewiesen.

Reducirt man mit Zinkstaub in Eisessig, so bildet sich wieder Dimethyl-Phenylendiamin, neben Blausäure und Benzaldehyd; in alkoholischer Lösung mit Chlorcalcium und Chlorammoniumlösung und Zinkstaub behandelt, erhält man gleichfalls Dimethyl-Phenylendiamin, während aus dem anderen Reste verschiedene Verbindungen, u. A. Phenyllessigester, entstehen.

Nitrosodiäthylanilin und Benzoylcyanid.

4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethinphenyl.

Man löst 22 g Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat in 200 ccm Alkohol, fügt 8.5 g Natronlauge in wenig Wasser hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und erwärmt die bis dahin möglichst kühlgebaltene Lösung bis fast zum Sieden. Dann giebt man 11.7 g Benzoylcyanid in wenig Alkohol hinzu. Es findet sofort eine starke Wärmeentwicklung statt, indem gleichzeitig die Farbe von Grün in Roth umschlägt. Nach kurzer Zeit beginnt sich bereits in der Wärme ein krystallisirter Körper abzuscheiden, dessen Menge beim Erkalten bedeutend zunimmt. Er stellt prachtvoll scharlachroth gefärbte, goldglänzende, etwa 2 mm lange Nadelchen dar. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, ist die Verbindung rein. Sie schmilzt bei 112°. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. Der neue Körper ist ziemlich leicht löslich in heissem Essigester und krystallisirt aus diesem bei langsamem Abkühlen in sehr gut ausgebildeten, centimetergrossen, granatähnlichen Krystallen mit grüngoldnem Reflex. Am leichtesten löst er sich in Chloroform, ziemlich leicht auch in heissem Alkohol, Methylalkohol,

Aceton, Methylal, Schwefelkohlenstoff und Aether, weniger in Ligroin und Petroläther, gar nicht in Wasser.

0.2013 g Sbst.: 0.5737 g CO₂, 0.1289 g H₂O.

C₁₈H₁₉N₃. Ber. C 77.89, H 6.92.

Gef. » 77.71, » 7.18.

Beim Schütteln mit Salzsäure entfärbt sich die Verbindung unter Spaltung, hierbei tritt Benzoylchlorid auf, das beim Kochen mit verdünntem Alkohol Benzoesäureäthylester giebt. Bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischem Kali wird die tiefrothe Lösung orange; nach einem Tage haben sich aus der abgekühlten Lösung farblose Krystalle vom Schmp. 172° abgeschieden, die sich in Säuren leicht lösen.

Nitrosodiäthylanilin und *p*-Nitrobenzyleyanid.

4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-Nitrophenyl.

Man löst molekulare Mengen der beiden Componenten in warmem Alkohol und giesst die Lösungen zusammen. Die Reaction beginnt schon von selbst, indem man einen Farbumschlag beobachten kann. Sie wird ausserordentlich stürmisch, sobald man auch nur einen Tropfen Alkali, Ammoniak oder eines Amins hinzugiebt. Hat man nicht zu viel Lösungsmittel genommen, so erstarrt die ganze Masse. Die Ausbeute an auskrystallisirtem Körper ist quantitativ, denn er ist in der Kälte in Alkohol nahezu unlöslich. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt er herrlich stahlblau glänzende, grünlich-reflectirende Nadelchen dar, die fast vollkommen undurchsichtig sind und nur in dünnsten Schichten violetroth erscheinen. Die Lösungen sind tief kirschroth gefärbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 152°. Der Körper ist unzersetzt flüchtig, der Dampf intensiv braungelb gefärbt. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich nur in Chloroform, sie löst sich ferner in heissem Alkohol, Eisessig, Essigester, Ligroin und Benzol, schwer in der Kälte in den genannten Lösungsmitteln und in Aether. Die Substanz färbt Wolle und Seide direct in verdünntem Alkohol oder Essigsäure violettrosa.

0.1494 g Sbst.: 24.0 ccm N (26°, 758 mm).

C₁₈H₁₈O₂N₄. Ber. N 17.39. Gef. N 17.77.

Die entsprechende Verbindung des Nitrosodimethylanilins ist dunkelbraun und schmilzt bei 176° unter Sintern bei 168°. Das Condensationsproduct von *p*-Nitrobenzyleyanid und *p*-Nitrosomonomethylanilin bildet aus Alkohol braunviolette, glitzernde Krystalle, die bei 186° schmelzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

370. Fr. Bullnheimer und E. Seitz: Ueber Kupferoxyd-Alkalitartrate und Fehling'sche Lösung.

(I. Mittheilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie d. Universität München.)

(Eingegangen am 12. August.)

Man nimmt gewöhnlich an, dass in der Fehling'schen Lösung ein Körper von der Zusammensetzung $C_4H_2CuNa_2O_6$ enthalten sei und begründet diese Annahme mit der Thatsache, dass ein Mol.-Gew. Weinsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali ein Mol.-Gew. Kupferhydroxyd in Lösung zu halten vermag. Wenn auch diese Annahme durch die Existenz ähnlicher Kupferoxydverbindungen, wie z. B. des von Werther ¹⁾ dargestellten Kupferoxyd-Natriumacetate, oder des von G. Luff ²⁾ erhaltenen Kupferoxyd-Kaliumoxalate an Wahrscheinlichkeit gewinnt, so dürfte doch der endgültige Beweis für die Richtigkeit dieser Voraussetzung erst mit der Isolirung der fraglichen Verbindung als erbracht gelten. Nach dieser Richtung hin angestellte Versuche ergaben zunächst eine Anzahl gut krystallisirender Körper, in denen Kupferhydroxyd und Weinsäure im Verhältnisse von 1:2 und nicht, wie erwartet war, von 1:1 enthalten sind. Es wurde zwar vor Kurzem auch ein Kupferoxyd-Natriumtartrat von der Zusammensetzung $C_4H_2Na_2CuO_6 + 2H_2O$ erhalten, jedoch soll über dasselbe erst nach Abschluss der sich daran anreihenden Versuche näher berichtet werden, dagegen die Mittheilung über die erwähnten Verbindungen nicht länger hinausgeschoben werden, da dieselben schon vor geraumer Zeit dargestellt wurden.

Da, wie schon angedeutet, zwei verschiedene Reihen von Kupferoxyd-Alkalitartraten existiren, so seien diejenigen mit 1 Cu auf 1 Mol. Weinsäure als Kupferoxyd-Alkali monotartrate, die mit 2 Mol. Weinsäure auf 1 Cu als Kupferoxyd-Alkaliditartrate bezeichnet.

Kupferoxyd-Natriumditartrat,



12 g Weinsäure, 16 g Aetznatron, 9 g Kupferhydroxyd und 30 ccm Wasser werden gemischt, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann die entstandene dunkelblaue Lösung vom Ungelösten noch warm durch ein kleines Faltenfilter abfiltrirt. Zu dem Filtrate giebt man 120 ccm Alkohol (96-proc.), schüttelt kurze Zeit und lässt dann ruhig stehen, bis zwei Schichten entstanden sind. Die oben stehende Flüssigkeit, welche im Wesentlichen aus wasserhaltigem Alkohol und Aetznatron besteht, wird thunlichst abgegossen, während man die

¹⁾ Berzelius, Jahresberichte 1844, S. 432.

²⁾ Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1898.

untere, dickflüssige Schicht in einen mit Aetzkali beschickten Exsiccator bringt und der Krystallisation überlässt.

Nach einem oder zwei Tagen hat sich die gewünschte Verbindung entweder in einzelnen Krystallen oder auch in Form eines Krystallbreies abgeschieden. Man befreit die Krystalle durch Abspritzen mit sehr wenig Wasser von der anhaftenden Mutterlauge, löst sie in warmem Wasser (möglichst wenig) wieder auf und lässt nochmals über Aetzkali krystallisieren.

Man erhält so schön ausgebildete, in der Farbe dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle (nicht lazurblau), welche dem monoklinen System angehören. Der Körper hält sich in wohlverschlossenen Gefässen einige Tage unverändert, bald aber werden die Krystalle feucht, kleben zusammen und nehmen einen Stich in's Grüne an. Ueber Aetzkali aufbewahrt, geben sie einen Theil ihres Wassers ab. Beim vorsichtigen Erhitzen giebt die Verbindung Wasser ab, ohne sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen erfolgt unter Aufblähen und Verbreitung eines karamelartigen Geruches rasch Zersetzung, wobei das Kupferoxyd zu Oxydul resp. Metall reducirt wird. In Wasser löst sie sich leicht mit alkalischer Reaction, in Alkohol nicht.

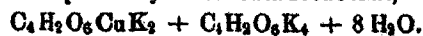
Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das Kupfer aus der angesäuerten Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Cu_2S gewogen, dann im Filtrate das Natrium als Sulfat bestimmt wurde. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden nach Vermischen der Substanz mit Bleichromat und Kaliumdichromat in bekannter Weise ermittelt. Die Wasserbestimmung geschah durch Erhitzen auf 140° in entsprechend gereinigtem Luftstrom und Ermittlung des Gewichtsverlustes der Substanz einerseits und Bestimmung der Gewichtszunahme eines vorgelegten Chlorcalciumrohres andererseits.



Ber. C 13.19, H 4.13, Cu 8.72, Na 18.97, H_2O 33.19.

Gef. » 13.17, » 4.11, 5.50, » 8.66, 8.70, » 18.51, » 32.04, 32.45.

Kupferoxyd-Kaliumditartrat,



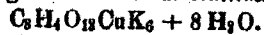
Das Kaliumsalz kann zwar ebenso wie das Natriumsalz dargestellt werden, jedoch resultirt hierbei gewöhnlich ein unreineres Product, als nach der folgenden Methode.

12 g Kaliumtartrat, 5 g Kupferhydroxyd, 8 g Aetzkali und 25 ccm Wasser erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt heiss durch ein Faltenfilter und lässt über Aetzkali im Exsiccator auskrystallisieren. Nach Verlauf von mehreren Tagen hat sich an der Oberfläche der Lösung eine Krystallkruste gebildet, welche bald zu Boden fällt, worauf von Neuem Krystallbildung erfolgt. Man hebt die Krusten vorsichtig aus der Mutterlauge heraus, spritzt sie mit

Wasser gut ab (es hat sich meist etwas Kupferoxydul auf denselben abgelagert), wäscht mit verdünntem Alkohol und trocknet zwischen Filtrirpapier. Unkrystallisiren hat keinen Zweck, da sich hierbei neue Mengen Kupferoxydul abscheiden.

Die Krystalle des Kaliumsalzes unterscheiden sich von denen der Natriumverbindung — abgesehen von der Form — durch ihre grössere Härte und bedeutend dunklere Färbung. Letztere nähert sich sehr dem Lazurblau der ammoniakalischen Kupferlösung.

Die Analyse, ausgeführt wie beim Natriumsalz, ergab:



Ber. C 13.08, H 2.72, Cu 8.65, K 31.90, H₂O 19.63.

Gef. » 13.09, » 3.05, » 8.63, 8.72, » 31.52, 31.4, » 19.02.

Kupferoxyd-Kaliumnatriumditartrate. 11 g Seignettesalz werden in 25 ccm heissen Wassers gelöst, 5 g Kupferhydroxyd, 3.5 g Aetzkali und 2.5 g Aetznatron hinzugegeben und nach kurzem Erwärmen filtrirt. Die klare Lösung überlässt man im Exsiccator über Aetzkali der Krystallisation.

Gewöhnlich erhält man so Krystalle von der unter a angegebenen Zusammensetzung, welche sich in der Grösse und Farbe nur wenig vom Natriumsalz unterscheiden. Bisweilen jedoch entstehen einzelne, sehr schön ausgebildete Krystalle (b), welche grösser (bis 1 cm im Durchmesser) sind und ein lebhafteres Blau besitzen, als das Natriumsalz und als das Kalium-Natrium-Salz a.



Ber. C 13.27, H 3.59, Cu 8.78, K 10.77, Na 12.55.

Gef. » 13.36, 13.42, » 3.80, 3.67, » 8.70, 9.17, » 11.09, 10.54, » 12.02, 12.41.

Bei diesem Salze konnte das Krystallwasser nicht vollständig durch Erhitzen ausgetrieben werden; bei 100° gingen 6 Mol. Wasser weg, bei 130° 9 Mol. (22.6 pCt.), bei stärkerem Erhitzen trat Zersetzung ein. Die Bestimmung der Alkalien geschah in der Weise, dass die Summe der Sulfate bestimmt und aus der darin gefundenen Schwefelsäure Kalium und Natrium berechnet wurden.



Ber. C 12.96, H 3.61, K 15.79, Na 9.31, Cu 8.66.

Gef. » 13.17, » 4.20, » 15.56, » 8.84, » 8.82.

Hier wurden Kalium und Natrium zusammen als Sulfate gewogen, dann Kalium nach Entfernung der Schwefelsäure als Kaliumplatinchlorid gefällt und gewogen.

Das Kalium-Natrium-Salz b konnte auch auf einem anderen Wege erhalten werden, einer Darstellungsweise, die sich auch für die vorhergehend beschriebenen Körper recht gut eignet.

Eine Lösung von 11.5 g Seignettesalz, 13.5 g Kupfertartrat, 3.5 g Aetzkali und 2.5 g Aetznatron in 25 ccm Wasser wird heiss in einem

Erlenmeyer-Kolben mit soviel einer Mischung von gleichen Theilen Methyl- und Aethyl-Alkohol versetzt, dass sie eben noch klar bleibt, und dann in einen kühlen Raum gebracht. Innerhalb einer Stunde scheiden sich kleine, blaue Krystalle in reichlicher Menge auf dem Boden des Gefässes ab. Man wäscht so lange mit Alkohol ab, bis letzterer nicht mehr alkalisch reagirt, hierauf trocknet man zwischen Filtrirpapier und schliesslich über Aetzkali.

Ber. C 12.96, H 3.51, K 15.79, Na 9.31, Cu 8.56, H₂O 26.71.
Gef. » 13.11, » 4.01, » 16.09, » 8.97, » 8.54, » 26.45.

Die Alkalibestimmung wurde wie bei Salz a ausgeführt. Die Wasserbestimmung gelingt nur dann gut, wenn die Krystalle sehr sorgfältig von anhaftendem Alkali durch wiederholtes Abwaschen mit Alkohol befreit wurden; andernfalls wurden bis zu 5 pCt. Wasser zurückgehalten. Auch die Haltbarkeit der sämmtlichen, bisher genannten Kupferoxyd-Tartrate wird durch Spuren anhaftender Mutterlauge sehr beeinflusst.

Hr. Dr. W. O. Rabe (mineralog. Institut der Universität München) hatte die Güte, das letztbeschriebene Salz — $C_8H_4O_{12}CuK_3Na_3 + 11H_2O$ — einer eingehenden krystallographischen Messung zu unterziehen, wobei er Folgendes ermittelte:

Die Krystalle sind monoklin-sphenoidal, das Achsenverhältniss ist: $a:b:c = 1.29:1:0.84$, der Winkel $\beta = 100^\circ 30'$. Es tritt auf eine Combination von $m(110)$; $r(101)$; $\rho(\bar{1}01)$; $q'(0\bar{1}1)$; $q(011)$.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	85°	$80^\circ 48'$
$r:m = (101):(110) =$	$64^\circ 5'$	—
$q:m = (011):(110) =$	$54^\circ 30'$	—
$r:q = (101):(011) =$	$49^\circ 30'$	—
$\rho:m = (\bar{1}01):(110) =$	$109^\circ 20'$	$107^\circ 36'$
$r:\rho = (101):(\bar{1}01) =$	$73^\circ 30'$	$70^\circ 54'$
$\rho:q = (\bar{1}01):(011) =$	$54^\circ 30'$	$53^\circ 30'$

Durch m eine Achse schief sichtbar. Spaltbarkeit: keine deutliche. Da die Verbindung während des Messens Feuchtigkeit anzog, gaben die Flächen fast durchgehend sehr schlechte Reflexe.

Da die beiden Kupferoxyd-Kaliumnatrium-ditartrate als die in der Fehling'schen Lösung enthaltenen Verbindungen zu betrachten sind, so soll letztere an dieser Stelle besprochen werden.

Wie schon Eingangs erwähnt, wurde bisher gewöhnlich angenommen, dass die Fehling'sche Lösung einen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_2O_6CuNa_2$ resp. $C_4H_2O_6CuKNa$ enthalte, da 1 Mol. Seignettesalz 1 Mol. Kupferhydroxyd in Lösung zu halten vermag, oder weil sich Kupfertartrat in Kalilauge auflöst, vermuthlich nach der Gleichung: $C_4H_4O_6Cu + 2KOH = C_4H_2O_6CuK_2 + 2H_2O$.

Es ist zwar kürzlich die Verbindung $C_4H_4O_6CuNa_2 + 2H_2O$ ¹⁾ dargestellt worden, jedoch dürfte dieselbe nicht als das »Fehling'sche Salz« anzusehen sein, sondern die beiden soeben beschriebenen Ditartrate, oder eines derselben. Das Kupferoxyd-Natriummonotartrat nämlich ist beim Kochen seiner wässrigen Lösung nicht beständig, indem sich dabei ein Theil des Kupferoxyds abscheidet, während der andere mit dem nun im Ueberschusse vorhandenen Alkalitartrat ein Kupferoxyd-Alkaliditartrat bildet, dessen Lösung sich beim Kochen nicht zersetzt. Da nun die gewöhnliche Fehling'sche Lösung einen Ueberschuss von Alkalitartrat enthält und beim Kochen beständig ist, so muss man wohl annehmen, dass dieselbe nicht die einfachen, sondern die Doppel-Salze enthält.

Das Lithiumsalz konnte bis jetzt nur in sehr unreiner Form erhalten werden.

Auch das den vorhergehenden Doppelsalzen entsprechende Ammoniumsalz konnte nicht dargestellt werden; man bekam bei Versuchen, dieses in ähnlicher Weise wie das Kalium- oder Natrium-Salz herzustellen, stets die nachstehend beschriebenen Verbindungen, welche nur 1 Mol. Weinsäure enthalten.

Cupritetrammoniumtartrat, $C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2H_2O$.

Man löst weinsaures Kupfer in überschüssigem concentrirtem Ammoniak auf und giebt zu der von selbst heiss gewordenen Lösung wenig Alkohol hinzu, sodass keine bleibende Trübung entsteht. Nach kurzem Stehen im Eisschrank beginnt die Krystallisation. Der Körper stellt tiefblaue, fettglänzende Schuppen dar, die sich leicht in Wasser lösen.

Die Analyse ergab:



Ber. C 15.23, H 6.35, NH_3 21.58, Cu 20.15, H_2O 11.42.

Gef. » 15.71, » 6.52, » 21.39, » 19.93, » 10.99.

Da beim Erhitzen ausser Wasser auch ein Theil des Ammoniaks mit entwich, so wurde die Wasserbestimmung in folgender Weise ausgeführt: die Substanz wurde in einem langsam darüber geleiteten Strome entsprechend gereinigter Luft erhitzt, das entweichende Wasser sammt Ammoniak aufgefangen (ein Absorptionsgefäss mit titrirter Schwefelsäure und ein zweites mit Chlorcalcium gefüllt) und gewogen. Nachdem die Ammoniakmenge durch Titration ermittelt war, wurde deren Gewicht von der Gesamtgewichtszunahme der beiden Vorlagen abgezogen. Dass hier ein Tartrat des Radicals »Cupritetrammonium« vorliegt geht sowohl aus der intensiv blauen Färbung, als auch daraus hervor, dass diese Verbindung noch ein zweites Molekül

¹⁾ Bericht hierüber folgt in nächster Mittheilung.

Kupferhydroxyd aufzunehmen vermag und so nachstehendes basisches Cupritetrammoniumtartrat bildet.

Kupferoxyd-Cupritetrammoniumtartrat,
 $C_4H_2CuO_6Cu(NH_3)_4$.

5 g Ammoniumtartrat, 6 g Kupferhydroxyd, 25 ccm Wasser und einige ccm Ammoniak mischt man, ohne dabei zu erwärmen, und lässt 2—3 Stunden stehen. Hierauf filtrirt man und giebt eine Mischung von Methylalkohol und Ammoniak hinzu, sodass die Lösung gerade beginnt, trübe zu werden.

Stellt man die Mischung in die Kälte, so scheiden sich bald kleine, lazurblaue Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop rautenförmige Gestalt zeigen. Man sammelt den Krystallbrei auf einem Filter und wäscht ihn mit einer Mischung von Methylalkohol und Ammoniak aus. Man trocknet erst zwischen Filtrirpapier, dann im Exsiccator über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre. Ausbeute 8 g.

Die Analyse ergab:



Ber. C 14.07, H 4.10, Cu 37.24, NH_3 19.94.

Gef. » 13.53, » 4.38, » 37.02, » 20.02.

Die Verbindung besitzt die Farbe der ammoniakalischen Kupferlösung, sie löst sich leicht in Wasser, besonders nach Zusatz von etwas Ammoniak. Beim Erhitzen im Rohr entweicht erst dann Ammoniak, wenn eine tiefergehende Zersetzung beginnt.

Ueber ein zweites Kupferoxyd-Ammoniumtartrat, sowie über einfache Kupferoxyd-Alkali-Tartrate und -Racemate wird in nächster Zeit Mittheilung erfolgen.

371. Richard Meyer und Rud. Gross:
Zur Kenntniss der Benzoflavine.

[Mitgetheilt von R. Meyer.]

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die Arbeit, über welche im Folgenden berichtet werden soll, ist in der Erwägung unternommen worden, dass durch die chemische Technik unserer Zeit nicht nur zahlreiche einzelne Verbindungen, sondern ganze Körperklassen bekannt geworden sind, welche bisher der wissenschaftlichen Bearbeitung entbehren. Zwar sind die meisten derselben durch die Patentbeschreibungen in ihren Bildungsweisen und hauptsächlichsten Eigenschaften charakterisirt; oft geht sogar die Constitution der beschriebenen Verbindungen aus den Angaben der Patentschriften — wenigstens mit einem hohen Grade von Wahrscheinlich-

keit — ohne Weiteres hervor. Der Umfang und die Bedeutung wahrer Forscherarbeit, welche in den chemischen Laboratorien unserer Farbenfabriken geleistet wird und welche in den Patentschriften nur theilweise zum Ausdrucke kommt, darf daher durchaus nicht unterschätzt werden.

Andererseits aber werden doch alle diese Arbeiten ausschliesslich im technischen Interesse ausgeführt, und es trifft sie durchaus kein Vorwurf, wenn ausgesprochen wird, dass dieser Beweggrund ihnen den Stempel aufdrückt. Sie entbehren naturgemäss derjenigen Präcision der Angaben, welche die Wissenschaft durchaus fordern muss; vor Allem fehlt es meist vollständig an der nöthigen analytischen Durcharbeitung. Die Folge hiervon ist, dass die enorm umfangreiche Patentliteratur bisher für die theoretische Chemie nur eine relativ untergeordnete Bedeutung gewinnen konnte. So wird man sich auch nicht darüber wundern, dass werthvolle Farbstoffe, welche seit vielen Jahren Gegenstand einer höchst erfolgreichen Industrie sind — beispielsweise die Rhodamine — in das wichtigste, organisch-chemische Handbuch unserer Zeit keine Aufnahme gefunden haben. (Für die weitere Bearbeitung des »Beilstein« ist allerdings auch eine gewisse Berücksichtigung der Patentliteratur in Aussicht genommen.)

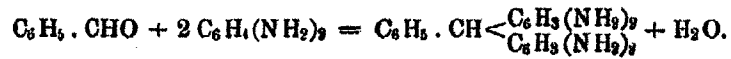
Den Laboratorien unserer Hochschulen scheint mir hieraus die Pflicht zu erwachsen — neben ihren sonstigen Forschungsaufgaben —, diese Lücke zwischen der Erfinderarbeit der Technik und den Ansprüchen der Wissenschaft auszufüllen. Dieser Gesichtspunkt war maassgebend für mehrere Arbeiten, welche auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden; so auch für die nachstehend mitgetheilte.

Die Benzoflavine wurden im Jahre 1887 von Ch. Rudolph entdeckt und von der K. Oehler'schen Fabrik in Offenbach a/M. technisch verwerthet¹⁾. Es sind basische Farbstoffe, welche Wolle, Seide und tannirte Baumwolle gelb färben.

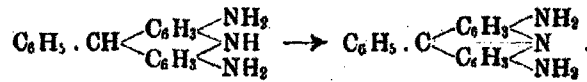
Die Angaben der Patentbeschreibungen über die Darstellung der Benzoflavine führten zu der Vermuthung, dass dieselben Amidoderivate des Phenylakridins, also Verwandte, und zwar Isomere der Chrysaniline seien. Ihre Eigenschaften, insbesondere eine starke Fluorescenz ihrer alkoholischen Lösungen war dieser Annahme günstig, und in der That ist diese auch ohne Weiteres in die Lehrbücher der Farbenchemie übergegangen. Die nachstehend mitgetheilte Untersuchung hat denn auch ihre Richtigkeit bestätigt.

¹⁾ D. R.-P. 43 714, 28. Juli 1887; 43 720, 27. Oct. 1887; 45 294, 20. Dec. 1887; 45 298, 22. Jan. 1888.

Um zu den Benzoflavinen zu gelangen, wird zunächst ein aromatischer Aldehyd mit einem *m*-Diamin condensirt, wodurch unter geeigneten Bedingungen ein vierfach amidirtes Triphenylmethanderivat entsteht, z. B.:

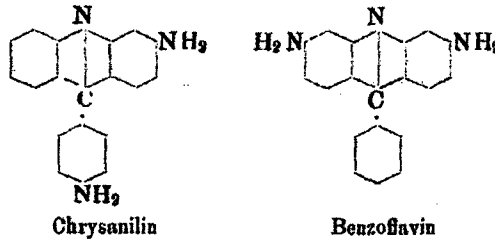


Dieses liefert durch Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak ein Di-amidohydrophenylakridin, welches dann durch Behandlung mit milden Oxydationsmitteln in das entsprechende Akridinderivat übergeht:

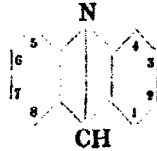


Die letztere Formel entspricht der Base des einfachsten Benzoflavins.

Die nähere Constitution ergibt sich aus der Erwägung, dass bei der Condensation die Aldehydgruppe zu einer der beiden Amidgruppen eines jeden Diaminmoleküls in *o*-Stellung treten muss, um ein Akridinderivat zu bilden; zur anderen wahrscheinlich in die *p*-Stellung. Von den isomeren Chrysanilinen unterscheiden sich die Benzoflavine dann nur durch ihren symmetrischen Bau:



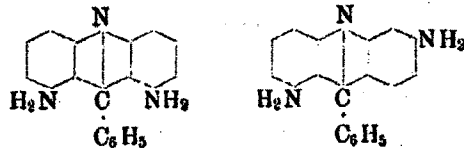
Nach der von C. Graebe für die Akridinderivate eingeführten Bezifferung¹⁾,



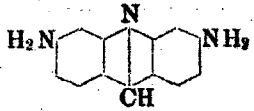
wäre demnach das einfachste Benzofavin ein *ms*-Phenyl-3-6-diamidoakridin. Es ist aber von vornherein die Möglichkeit nicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 39.

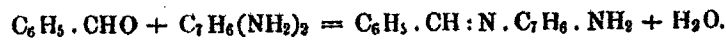
abzuweisen, dass die Amidogruppen auch die symmetrische Stellung 1.8- oder die unsymmetrische 3.8- einnehmen könnten:



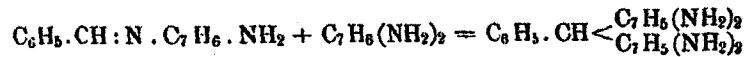
Die Benzoflavine stehen in naher Beziehung zu den, in ganz analoger Weise mittels Formaldehyd und *m*-Diaminen zu erhaltenden Farbstoffen, welche als Akridingelb u. dergl. in den Handel gebracht werden¹⁾ und welche ihrer Bildungsweise nach wahrscheinlich als symmetrische Diamidoakridine anzusehen sind:



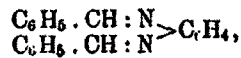
Ausser dem oben besprochenen directen Weg zur Darstellung der Benzoflavine geben die Patentschriften noch einen indirecten an, welcher darin besteht, zunächst 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Diamin zu einem Benzylidenderivate zu condensiren:



Wird dieses dann mit einem zweiten Molekül des Diamins umgesetzt, so resultirt das tetraamidirte Triphenylmethan, offenbar unter gleichzeitiger Umlagerung:



In obigen Gleichungen wurde als Beispiel die Bildung des Toluylenkörpers gewählt, weil *m*-Phenylendiamin, wie unten gezeigt wird, mit Benzaldehyd eine Dibenzylidenverbindung,



liefert.

Die indirecte Bildung der Benzoflavine aus den Benzylidenverbindungen der Diamine erinnert an die gleichfalls mit einer Umlagerung verknüpfte Rosanilinsynthese mittels Formaldehyd, bei welcher das zunächst aus Formaldehyd und 1 Mol. Anilin gebildete Methylenanilin mit einem zweiten Molekül Anilin zu Diamidodiphenylmethan condensirt wird.

¹⁾ A. Leonhardt & Co. in Mühlheim a. M. D. R.-P. 52324, 27. Juni 1889.

Für die technische Darstellung scheinen in erster Linie nur die mittels *m*-Toluyldiamin entstehenden Condensationsproducte in Betracht zu kommen; offenbar weil sie besser krystallisiren und sich daher leichter reinigen lassen, als die entsprechenden Derivate des *m*-Phenylendiamins. Wir haben bei unsern Versuchen dieselbe Erfahrung gemacht, und daher auch die Toluylenkörper eingehender untersucht.

Das Benzoflavin des Handels.

Zur Untersuchung diente ein als »Benzoflavin No. 6 B. F. O.« bezeichnetes Product der Firma K. Oehler in Offenbach a/M. Es bildet ein braungelbes Pulver, welches sich in heissem Wasser ziemlich schwer löst, leichter auf Zusatz von etwas Essigsäure. Die Lösung ist rothgelb und fluorescirt grün; mit derselben Farbe und Fluorescenz löst es sich in Weingeist.

Das Product ist chlorhaltig und stark mit Dextrin vermischt. Zur Entfernung des letzteren wurde es mit Alkohol extrahirt. Aus diesem schied sich der Farbstoff krystallinisch ab; er wurde mit verdünnter Essigsäure gelöst, und darauf durch Natronlauge die freie Base in gelben Flocken gefärbt. Diese wurde durch Krystallisation aus Weingeist in braungelben, stumpfen Nadeln erhalten. Die Analyse der im Xylolbade getrockneten Base führte zu der Formel eines Diamidodimethylphenylakridins, $C_{21}H_{19}N_3$.

0.1365 g Subst.: 0.4052 g CO_2 , 0.0764 g H_2O .

0.1184 g Subst.: 0.3494 g CO_2 , 0.0668 g H_2O .

0.1194 g Subst.: 14.2 ccm N (20°, 764.5 mm).

$C_{21}H_{19}N_3$. Ber. C 80.51, H 6.07, N 13.41.
Gef. » 80.96, 80.48, » 6.21, 6.27, » 13.78.

Der Constitutionsbeweis wird unten geführt werden.

Das Diamidodimethylphenylakridin bildet z. Th. gut krystallisirende Salze, welche in wässriger Lösung mehr oder weniger leicht dissociiren.

Chlorhydrat. Löst man die Benzoflavinbase in heisser concentrirter Salzsäure, so scheiden sich beim Erkalten rothbraune, langgestreckte Tafeln ab, welche in Alkohol mit grüner Fluorescenz löslich sind und daraus in braunrothen Nadeln ausfallen. Die Analyse führte zu der Formel eines zweisäurigen Salzes:

0.2132 g des bei 100° getrockneten Salzes ergaben (mit Kalk geglüht) 0.1526 g AgCl.

$C_{21}H_{19}N_3 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 18.39. Gef. Cl 17.71.

Das kleine Minus ist vielleicht auf eine geringe Dissociation zurückzuführen; vielleicht auch auf Krystallwasser, da die Formel $C_{21}H_{19}N_3 \cdot 2HCl + H_2O$ 17.52 pCt. Chlor verlangt.

Jodhydrat. Versetzt man die essigsäure oder salzsaure Lösung des Benzoflavins mit einer concentrirten Jodkaliumlösung, so fallen goldschimmernde, braungelbe Nadeln aus. Sie lösen sich in Alkohol mit grüner Fluorescenz und scheiden sich aus ihm in langgestreckten Tafeln ab.

Zur Analyse wurde das im Xylolbade getrocknete Salz mit Salpetersäure zerlegt und darauf die Jodwasserstoffsäure durch Silbernitrat gefällt. Das Jodsilber wurde zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser, darauf noch mit Alkohol gewaschen. 0.1826 g Substanz lieferten 0.0963 g AgJ.

$C_{21}H_{19}N_3.HJ$. Ber. J 28.57. Gef. J 28.50.

Bromhydrat. Dargestellt wie das Jodhydrat, fällt es in gelben Nadeln aus, welche sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht mit grüner Fluorescenz lösen; aus ersterem krystallisirt es in rhombischen Pyramiden, aus Eisessig in langen, braunrothen Nadeln.

0.1878 g des im Xylolbade getrockneten Salzes ergaben, in entsprechender Weise analysirt wie das Jodhydrat, 0.0887 g AgBr.

$C_{21}H_{19}N_3.HBr$. Ber. Br 20.30. Gef. Br 20.14.

Sulfat. Löst man freies Benzoflavin in concentrirter Schwefelsäure und giebt dann tropfenweise kaltes Wasser hinzu, so fällt das Sulfat in langen, rothen Säulen aus. Es wurde nicht analysirt.

Synthese des Diamidodimethylphenylakridins.

Wie oben dargelegt, kann das als Zwischenproduct der Benzoflavinsynthese auftretende Tetraamidoditolyphenylmethan entweder direct aus Benzaldehyd und *m*-Toluyldiamin, oder indirect über das Benzylidenderivat erhalten werden.

1. Directer Weg.

9.8 g salzsaures *m*-Toluyldiamin und 6.1 g freies *m*-Toluyldiamin wurden in Alkohol gelöst und zu der auf 60° abgekühlten Lösung 5.3 g Benzaldehyd auf einmal zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort roth und schied das Chlorhydrat des Tetraamidoditolyphenylmethans in Gestalt eines dichten, aus hellgelben Tafeln bestehenden Niederschlages aus. Nach weiterem dreistündigem Erwärmen wurde derselbe abgesogen und getrocknet. Sein Gewicht betrug 18.3 g. — Die abgesaugte Lösung besass dunkelrothe Farbe und grüne Fluorescenz, hinterliess aber beim Verdunsten nur einen ganz geringen Rückstand.

Das Chlorhydrat der Tetraamidobase wurde behufs Abscheidung der letzteren in Wasser suspendirt und an der Turbine mit Natronlauge zersetzt. Die freie Base schied sich in weissgrauen Flocken ab; sie wurde in Chloroform gelöst und durch freiwilliges Ver-

dunsten dieser Lösung in schönen rhombischen Tafeln erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte sie den constanten Schmelzpunkt 230—231°. Die Analyse der im Xylobade getrockneten Base ergab folgende Resultate:

0.1130 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.0759 g H₂O.

0.0823 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 774.5 mm).

C₂₁H₂₄N₄. Ber. C 75.90, H 7.22, N 16.86.

Gef. » 76.14, » 7.46, » 16.97.

Das Tetraamidoditolylphenylmethan ist in Petroleumbenzin, Ligroin und Benzol schwer löslich, leichter in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether und Essigester; besonders leicht in Chloroform und Aceton.

Chlorhydrat. Scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung der Base in salzsäurehaltigem Methyl- oder Aethyl-Alkohol in Tafeln aus. Zur Chlorbestimmung wurde die wässrige Lösung des im Vacuum getrockneten Salzes nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mittels Silbernitrat gefällt.

0.3694 g Sbst.: 0.4125 g AgCl.

C₂₁H₂₄N₄.4HCl.2H₂O. Ber. Cl 27.62. Gef. Cl 27.61.

Wird das Chlorhydrat längere Zeit im Xylol- oder Anilin-Bade erhitzt, so nimmt es allmählich dunkelgrünen Metallglanz an, während sich an der Gefässwand farblose Krystalle ansetzen, welche sich als Salmiak erwiesen. Das dunkelgrüne, noch chlorhaltige Salz löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Ohne Zweifel wird beim Erhitzen in offenem Gefässe das ursprüngliche Salz unter Abspaltung von Ammoniak und gleichzeitiger Oxydation durch den Sauerstoff der Luft wenigstens theilweise in Benzoflavin verwandelt. Auch bei längerem Kochen der wässrigen Lösung des Chlorhydrates tritt die gelbgrüne Fluorescenz auf, sodass schon unter diesen Umständen die Benzoflavinbildung ihren Anfang zu nehmen scheint.

2. Indirecter Weg.

Monobenzyliden-*m*-Toluyldiamin.

6 g freies *m*-Toluyldiamin wurden in Wasser suspendirt und unter anhaltendem Schütteln 5.3 g frisch destillirten Benzaldehydes (entsprechend 1 Mol. : 1 Mol.) zugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich sofort und schied eine hellgelbe, zähflüssige Masse aus, welche nach und nach, besonders beim Kühlen, erhärtete. Nach Abgiessen der klaren, bräunlichen Lösung wurde die harzige Substanz in Aether gelöst, die ätherische Lösung zur Entfernung etwa vorhandener Benzoesäure einige Male mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und darauf der Verdunstung überlassen.

Die Benzylidenverbindung schied sich dabei in ziemlich grossen, hellgelben Tafeln aus, welche schliesslich noch mit absolutem Aether

gewaschen wurden. Sie besaßen den Schmelzpunkt 90—91°. Zur Analyse wurde ein im Vacuum getrocknetes Präparat verwendet.

0.2348 g Sbst.: 0.6887 g CO₂, 0.1488 g H₂O.

0.1293 g Sbst.: 15.8 ccm N (19°, 732.5 mm).

0.1883 g Sbst.: 22.8 ccm N (20°, 732 mm).

C₁₄H₁₄N₂. Ber. C 80.00, H 6.66, N 13.33.

Gef. » 79.99, » 6.80, » 13.61, 13.43.

Das Monobenzyliden-*m*-Toluyldiamin ist in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol und Essigester leicht löslich, schwerer in Ligroin; in Petroleumbenzin ist es nicht merklich löslich. Ebenso unlöslich ist es in Wasser, in freien Alkalien und Alkalicarbonaten. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur in seine Componenten zerlegt.

Ueberführung des Monobenzyliden-*m*-Toluyldiamins in Tetraamidoditolyphenylmethan. 1.75 g der Benzylidenverbindung wurden in Alkohol gelöst und mit 1.65 g salzsaurem *m*-Toluyldiamin 3 Stunden auf 60—70° erwärmt. Auch in diesem Falle färbte sich die Lösung roth und nahm eine grüne Fluorescenz an. Nach dem Abdestilliren des Alkohols schied sich das Reactionsproduct in gelben Tafeln aus. Sie wurden von der Lösung getrennt, in Wasser gelöst und darauf mit Natronlauge die freie Base ausgefällt. Diese löste sich in Chloroform und schoss aus diesem bei freiwilliger Verdunstung in gelben, rhombischen Tafeln an, welche im Schmelzpunkte und den sonstigen Eigenschaften mit dem direct erhaltenen Tetraamidoditolyphenylmethan übereinstimmten.

Ueberführung des Tetraamidoditolyphenylmethans in Benzoflavin. Schon bei der Darstellung des Tetramins hatte sich gezeigt, mit welcher Leichtigkeit dasselbe unter Abspaltung von Ammoniak und Oxydation in den Farbstoff übergeht. Bei der näheren Untersuchung des Vorganges war zunächst das Bestreben darauf gerichtet, das als Zwischenproduct auftretende Hydroakridinderivat im reinen Zustande zu isoliren. Doch zeigte dies dieselbe Oxydationsfähigkeit wie andere Hydroakridine, sodass von seiner näheren Charakterisirung abgesehen werden musste. Auch der Versuch, es in Form eines Acetates zu fixiren, hatte keinen befriedigenden Erfolg.

Um die Ammoniakabspaltung zu bewirken, wurden 5 g salzsaures Tetraamidoditolyphenylmethan mit 25 g 13-procentiger Salzsäure (d = 1.07) 7 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand darauf aus einem festen Kuchen röthlicher Nadeln, welche an der Luft bald eine intensiv gelbrothe Farbe annahmen. Alle Versuche, das Product durch Umkrystallisation zu reinigen, scheiterten an seiner grossen Oxydirbarkeit. — Ebenso wenig Erfolg hatte eine Behandlung mit Zinkstaub in salzsaurer

Lösung: die anfangs gelbrothe Flüssigkeit entfärbte sich zwar sehr leicht, oxydirte sich aber an der Oberfläche so leicht, dass von der Ausfällung der Hydrobase abgesehen werden musste. — Es wurde schliesslich noch die von C. Liebermann¹⁾ beim Indigblau angewandte reducirende Acetylirung versucht. Zu dem Zwecke wurde 1 g der theilweise oxydirten Hydrobase mit 3 g Zinkstaub und 2 g wasserfreiem Natriumacetat verrieben und darauf mit 15 g Essigsäureanhydrid gekocht. Die ursprünglich gelbrothe, grün fluorescirende Lösung entfärbte sich fast vollständig und schied auf Wasserzusatz einen weissen, amorphen Niederschlag aus, der aber nicht in krystalinischem Zustande erhalten werden konnte. Er war in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Holzgeist, Nitrobenzol leicht löslich, schwer dagegen in Petroleumbenzin und Ligroin.

Um die partiell oxydirte Hydrobase völlig in den Farbstoff überzuführen, wurde das salzsaure Salz derselben in wässriger Salzsäure suspendirt, Eisenchlorid hinzugegeben und darauf die Flüssigkeit einige Stunden an der Turbine energisch gerührt. Nachdem der Niederschlag eine intensiv gelbrothe Farbe angenommen hatte, wurde mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und darauf das Röhren noch so lange fortgesetzt, bis die Farbe des Niederschlages hellgelb geworden war. Letzterer wurde darauf abfiltrirt und in Weingeist gelöst. Durch Verdampfen wurde aus dieser Lösung die Farbase in braungelben, stumpfen Nadeln erhalten, welche auch bei 300° nicht schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung der im Xylolbade getrockneten Substanz bestätigte die an der Base aus dem Handelsproducte festgestellte Zusammensetzung:

0.0845 g Subst. : 9.6 ccn N (15.5°, 767 mm).

$C_{21}H_{19}N_3$. Ber. N 13.41. Gef. N 13.48.

Den oben angegebenen Eigenschaften der Benzoflavinbase ist noch hinzuzufügen, dass sie in kaltem Wasser kaum, etwas leichter in heissem Wasser löslich ist. Alkohol löst sie mit starker gelbgrüner Fluorescenz, welche auf Zusatz überschüssiger Säure verschwindet. Auch in Holzgeist, Amylalkohol, Aceton, Aether, Essigester, Chloroform giebt die Base fluorescirende Lösungen; in Petroleumbenzin, Ligroin, Benzol ist sie schwer löslich. Aus Alkohol oder Aether krystallisirt sie in braungelben Nadeln, aus Chloroform in langen, sternförmig angeordneten Säulen, aus Aceton in warzenförmig gruppirten Nadeln.

Constitution des Tolubenzoflavins.

Um den Beweis zu führen, dass das Benzoflavin in Wahrheit die ihm zugeschriebene Constitution besitzt, musste versucht werden, es durch Elimination der Amidgruppen in das zu Grunde liegende

¹⁾ Diese Berichte 21, 442; 24, 4130.

Dimethylphenylakridin überzuführen. Da aber dieser Körper selbst noch nicht bekannt war, so ergab sich die weitere Aufgabe, ihn auf einem directen synthetischen Wege darzustellen und die beiden Producte auf ihre Identität zu prüfen. Auf diese Weise ist es in der That, wenn auch nicht ohne Schwierigkeit, möglich gewesen, den gewünschten Nachweis zu führen.

Abbau des Benzoflavins zu Phenyldimethylakridin. Es wurde zunächst versucht, den Farbstoff in der gewohnten Weise mittels Nitrit zu diazotiren und den Austausch der Diazogruppen gegen Wasserstoff durch Kochen mit Alkohol zu bewirken. Aber obwohl die Versuchsbedingungen mehrfach variiert wurden, gelangte man auf diesem Wege nicht zum Ziele; ebensowenig durch Anwendung von Amylnitrit. Auch der Versuch, eine Hydrazinverbindung darzustellen und diese zu oxydiren, schlug fehl.

Endlich gelang die Elimination der Amidogruppen unter Bedingungen, welche den von O. Fischer und G. Körner¹⁾ beim Abbau des Chrysanilins innegehaltenen ähnlich sind, nämlich durch Diazotiren in concentrirter Schwefelsäure mittels gasförmiger salpetriger Säure und Zerlegen der gebildeten Diazoverbindung mit siedendem Alkohol. Doch zeigte eine Reihe von Versuchen, dass es auch bei diesem *modus procedendi* sehr auf Einzelheiten ankommt. Besonders erwies sich die Art und Weise der Entwicklung der salpetrigen Säure von Einfluss; nur ein aus concentrirter Nitritlösung durch concentrirte Schwefelsäure entwickeltes Gas lieferte das gewünschte Ergebniss, während die Anwendung weniger concentrirter Nitritlösung oder eines aus Salpetersäure mittels Stärke oder arseniger Säure entwickelten Gases weniger befriedigend verlief. Bekanntlich ist die Zusammensetzung des Gases in diesen verschiedenen Fällen nicht die gleiche.

5 g freies Tolubenzoflavin wurden in einer Mischung von 50 g concentrirter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser suspendirt und bei Zimmertemperatur ein Strom gasförmiger, salpetriger Säure eingeleitet; Kühlung verbietet sich, da sonst das Ganze erstarrt. Die salpetrige Säure wurde aus ganz concentrirter Natriumnitritlösung durch Zutropfenlassen von concentrirter Schwefelsäure entwickelt und nicht getrocknet. Der hellgrüne Brei nahm sofort eine dunkelrothe Farbe an und verflüssigte sich, während zugleich die Fluorescenz verschwand. Sobald Alles in Lösung gegangen war, wurde das Einleiten unterbrochen und der Ueberschuss an salpetriger Säure durch einen Luftstrom verdrängt. Hierzu waren einige Stunden erforderlich, während welcher Zeit die Diazolösung schwach gekühlt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 17, 206.

Darauf wurde dieselbe langsam in kleinen Portionen in 500 g siedenden Alkohol eingetragen. Lebhaftige Stickstoffentwicklung und Aldehydgeruch liessen das Stattfinden der Zersetzung erkennen. Nachdem die ganze Masse eingetragen war, wurde aus der rothen, grün fluorescirenden Lösung der Alkohol grösstentheils abdestillirt, darauf die Lösung abgekühlt und in gleichfalls gekühlte Natronlauge eingetragen. Es fielen dunkel gefärbte Flocken aus, welche in Alkohol schwach violette, in verdünnten Säuren intensiv grüne Fluorescenz zeigten. Sie wurden abfiltrirt und mit concentrirter Natronlauge aus dem Oelbade destillirt. Es ging zunächst eine geringe Menge weisslicher Flocken von eigenthümlichem Geruche über, bei 165° aber grünlich-gelbe Flocken.

Es wurde nun ein kräftiger Wasserdampfstrom eingeleitet, worauf sich in der Vorlage bald lange, grünlich-gelbe Nadeln absetzten. Die Temperatur des Oelbades wurde allmählich bis 260° gesteigert. Als nichts mehr überging, wurden die Nadeln in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Thierkohle gekocht und die daraus zurückgewonnene Substanz schliesslich mehrmals aus Ligroin unkrySTALLISIRT. Sie wurde so in Nadeln vom Schmp. 166–167° erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab den für ein Phenyl dimethylakridin berechneten Werth:

0.1101 g der im Xylolbade getrockneten Subst.: 4.8 ccm N (20°, 758.5 mm).

$C_{21}H_{17}N$. Ber. N 4.94. Gef. N 5.01.

Der Körper löst sich, ausser in Aether und Ligroin, auch in Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroleumbenzin und schießt aus allen diesen Lösungsmitteln in Nadeln an, bei langsamem Verdunsten der Ligroinlösung in rhombischen Tafeln von schwach gelber Farbe.

Synthese des Phenyl dimethylakridins. Um die durch Abbau des Benzoflavins erhaltene Base bestimmt als Phenyl dimethylakridin zu charakterisiren, wurde dieser Körper nach der von A. Bernthsen und Bender¹⁾ für die Synthese des Phenylakridins angewandten Methode aus Benzoësäure und *p*-Ditolyamin dargestellt; letzteres war nach der Vorschrift von G. de Laire²⁾ durch Erhitzen von *p*-Toluidin mit seinem Chlorhydrat erhalten worden.

10 g *p*-Ditolyamin wurden mit 7 g Benzoësäure und 20 g geschmolzenem und pulverisirtem Chlorzink verrieben und im Oelbade 10 Stunden lang auf 260° erhitzt. Nach dem Erkalten stellte die Schmelze eine braungelbe, im auffallenden Lichte grün schimmernde Masse dar. Sie wurde in siedendem Alkohol gelöst und die blauviolett fluorescirende Lösung in überschüssiges Ammoniak gegossen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 13.

²⁾ Ibid. 140, 346; Compt. rend. 63, 91.

Als dann nach einigen Stunden stark mit Wasser verdünnt wurde, fielen graue Flocken aus, welche in derselben Weise, wie die aus dem Benzoflavin abgespaltene Substanz, aus concentrirter Natronlauge mittels Wasserdampf übergetrieben wurden. In der Vorlage sammelten sich wiederum grünlich-gelbe Nadeln an, welche sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren durch den Schmp. 166—167° und die sonstigen Eigenschaften mit dem Abbauproducte des Benzoflavins identisch erwiesen. Die Analyse der im Xylolbade getrockneten Substanz ergab die für Dimethylphenylakridin berechneten Zahlen:

0.0867 g Sbst.: 0.2840 g CO₂, 0.0475 g H₂O.

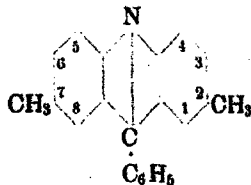
0.1983 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 759 mm).

C₂₁H₁₇N. Ber. C 89.04, H 6.00, N 4.94.

Gef. » 89.33, » 6.08, » 5.20.

Das Dimethylphenylakridin zeigt grosse Aehnlichkeit mit seinem niederen Homologen, dem Phenylakridin. Es ist in Wasser unlöslich; in Aether, Essigester, Aceton, Benzol, Xylol, Ligroin löst es sich farblos und ohne Fluorescenz; in Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol dagegen mit bläulicher Fluorescenz, welche besonders in einem Kegel directen Sonnenlichtes deutlich hervortritt. In Säuren löst es sich mit starker, grüner Fluorescenz. Setzt man zu der Lösung des Chlorhydrates in wässrigem Alkohol Ammoniak, so schlägt die grüne Farbe der Fluorescenz in ein zartes Violet um.

Nach der obigen Synthese ist der Körper, unter Benützung der Graebe'schen Bezifferung ein *ms*-Phenyl-2.7-dimethylakridin:



Das Phenyl-2.7-dimethylakridin bildet Salze, welche aber durch viel Wasser zerlegt werden.

Chlorhydrat. Löst man die freie Base in heisser, concentrirter Salzsäure, so scheiden sich beim Abkühlen hellgelbe Nadeln aus; die Mutterlauge liefert dann noch tafelförmige Krystalle. Das Salz löst sich schwer in Wasser, leicht dagegen in Aceton und Chloroform, in letzterem mit lebhaft grüner Fluorescenz; ebenso ist es in Methyl- und Aethyl-Alkohol leicht löslich. Eine Chlorbestimmung, durch Glühen mit Kalk ausgeführt, ergab einen für das Monochlorhydrat annähernd stimmenden Werth:

0.1748 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0875 g AgCl.

C₂₁H₁₇N.HCl. Ber. Cl 11.11. Gef. Cl 12.38.

Das Bromhydrat und Jodhydrat lassen sich mittels Brom- bzw. Jod-Wasserstoff in entsprechender Weise darstellen; ersteres wurde in gelben, rhombischen Tafeln, letzteres in schwalbenschwanz-ähnlichen Zwillingen erhalten.

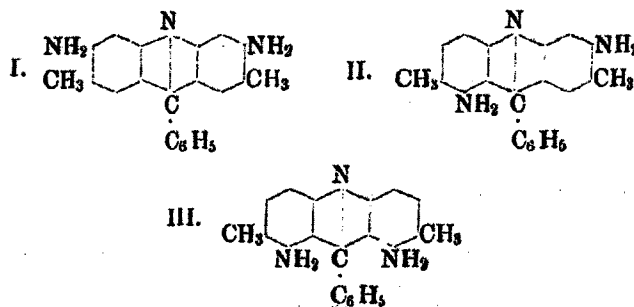
Sulfat. Löst man die freie Base in concentrirter Schwefelsäure und lässt dann tropfenweise kaltes Wasser bis zur bleibenden Trübung zufließen, so scheiden sich lauggestreckte Säulen aus, welche aus Alkohol in Tafeln, aus Chloroform aber wieder in Säulen anschliessen. Sie sind in Wasser leicht löslich, löslich auch in Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol. Die Lösungen fluoresciren intensiv grün.

0.1706 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getr.): 0.1095 g BaSO₄.

C₂₁H₁₇N.H₂SO₄. Ber. SO₄ 25.20. Gef. SO₄ 26.40.

Jodmethylat. Die freie Base wurde mit dem fünffachen Gewicht Methyljodid im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden lang auf 80–100° erhitzt. Der aus einem festen Kuchen rothbrauner Nadeln bestehende Rohrinhalt wurde mit Aether gewaschen und darauf aus Alkohol in langen, rothen, bei 186–187° schmelzenden Nadeln erhalten. Die Analyse ergab einen für die Formel C₂₁H₁₇N.CH₂J etwas zu hohen Jodgehalt (33.2 pCt. statt 29.88 pCt.) Vermuthlich war die Verbindung nicht ganz rein; doch genügte die Menge nicht zu weiterer Reindarstellung.

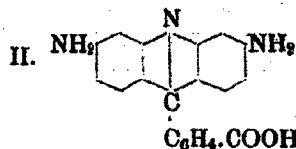
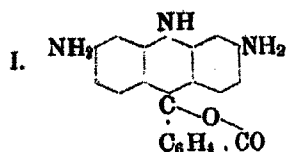
Durch die im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist bewiesen, dass sich das Tolubenzoflavin von dem *ms*-Phenyl-2.7-dimethylakridin ableitet. Die beiden Methylgruppen stehen, wie aus der Synthese des letzteren mittels *p*-Ditolylamin bestimmt hervorgeht, in *p*-Stellung zum Ditolylaminstickstoff. Von den Amidgruppen des Benzoflavins steht, in Folge der Darstellung des Farbstoffes aus *m*-Toluyldiamin, ebenso fest, dass sie die *m*-Stellung zum Ditolylaminstickstoff einnehmen. Hiernach kämen für das Benzoflavin die drei folgenden Formeln in Betracht:



Von diesen hat I wohl die grösste Wahrscheinlichkeit, und diese wird noch erhöht durch den Umstand, dass in der Fluorescenzgruppe die Entscheidung zwischen drei, den obigen genau entsprechenden

Formeln im Sinne von I gefallen ist. Auch sind die Formeln II und III bisher überhaupt nicht berücksichtigt worden. Dennoch kann die Constitution der Benzoflavine in diesem Punkte noch nicht als eindeutig bestimmt gelten.

Es erschien denkbar, die Formel I endgültig zu beweisen, wenn es gelänge, die Benzoflavine in genetische Beziehung mit dem Fluoresceïn zu setzen. Hierzu konnte vielleicht eine von R. Meyer und O. Oppelt¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïn erhaltene Base, $C_{20}H_{15}N_3O_2$, als Hebel dienen. Dieselbe wurde von den Genannten als ein Fluoresceïn betrachtet, in welchem die drei Sauerstoffatome der Resorcinreste durch Amido- bzw. Imido-Gruppen ersetzt sind (s. die folgende Formel I); in zwei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik vor einigen Jahren erteilten Patenten²⁾ wurde der Körper dagegen als eine Diamidophenylakridincarbonsäure (II) aufgefasst:



Wenn die letztere Ansicht und ebenso die obige Formel I der Benzoflavine richtig war, so erschien demnach der Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$ als die Carbonsäure des einfachsten Benzoflavins, und es konnte die Möglichkeit in's Auge gefasst werden, ihn durch Abspaltung der Carbonylgruppe in dieses überzuführen. Damit aber wäre die Constitution der Benzoflavine endgültig bewiesen.

Es ergab sich somit die weitere Aufgabe, einerseits das typische Benzoflavin, andererseits den Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$ einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Der Endzweck derselben ist leider nicht erreicht worden: das Phenobenzoflavin liess sich nicht rein darstellen, und die Abspaltung der Carbonylgruppe aus der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ misslang. Immerhin wurden dabei einige Thatsachen festgestellt, welche nachstehend mitgeteilt werden sollen.

Condensation von Benzaldehyd mit *m*-Phenylendiamin.

Der Versuch, Benzaldehyd mit *m*-Phenylendiamin direct zu Tetraamidotriphenylmethan zu condensiren, verlief äusserlich ebenso wie mit Toluylendiamin, doch gelang es nicht, das Reactionsproduct in krytallisirtem Zustande zu erhalten. Durch Abspaltung von Ammoniak und Oxydation lieferte dasselbe einen, dem Tolubenz-

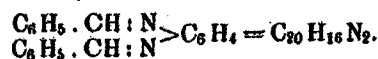
¹⁾ Diese Berichte 21, 3376; vergl. auch ibid. 24, 1412.

²⁾ D. R.-P. 73334 und 75933, 20. Mai 1893.

flavin durchaus ähnlichen Farbstoff, in welchem offenbar der einfachste Vertreter der Gruppe vorlag; seine Reindarstellung bot aber gleichfalls Schwierigkeiten und wurde schliesslich aufgegeben. — Dagegen gelang die Darstellung eines

Dibenzyliden-*m*-Phenylendiamin.

3 g freies Phenylendiamin wurden in Wasser suspendirt und 2.8 g Benzaldehyd (entsprechend 1 Mol. : 1 Mol.) hinzugegeben. Die Erscheinungen waren ganz ähnlich den bei der Bildung der Toluylenverbindung beobachteten: die Flüssigkeit trübte sich und schied eine braune, zähflüssige, allmählich erstarrende Masse aus. Sie wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung zur Entfernung etwa vorhandener Benzoesäure mit Sodalösung geschüttelt und darauf der Verdunstung überlassen. Es schieden sich gelbliche, warzenförmig gruppirte Nadeln aus, welche nach mehrmaligem Waschen mit Aether den Schmp. 104—105° zeigten. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führte nicht zu der Formel der Monobenzylidenverbindung, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 = C_{13}H_{12}N_2$, sondern zu der eines Dibenzyliden-*m*-Phenylendiamins,



0.0975 g Subst.: 8.8 ccm N (24°, 751.5 mm).

0.1385 g Subst.: 12.7 ccm N (25°, 751 mm).

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. N 14.28.

$C_{20}H_{16}N_2$. » » 9.85.

Gef. » 10.07, 10.19.

Das Dibenzyliden-*m*-Phenylendiamin zeigt viel Aehnlichkeit mit dem Monobenzyliden-*m*-Toluylendiamin: es ist in Methyl-, Aethyl-, Amyl-Alkohol, Aether, Essigester, Aceton, Chloroform, Benzol leicht löslich, viel weniger in Ligroin und Petroleumbenzin. Wasser, sowie Alkalien und deren Carbonate lösen es nicht; durch Säuren wird es in seine Componenten gespalten.

Es ist auffallend, dass *m*-Phenylendiamin und *m*-Toluylendiamin unter analogen Bedingungen mit Benzaldehyd nicht analoge Benzylidenverbindungen geben. Das Dibenzyliden-*m*-Toluylendiamin,



hat übrigens schon vor langer Zeit H. Schiff dargestellt und beschrieben¹⁾. Er erhielt es durch Einwirkung von Benzaldehyd auf *m*-Toluylendiamin bei 100°. Der Körper krystallisirt aus Aether-Alkohol in kleinen, glänzenden, bei 122—128° schmelzenden Blättchen. (Das oben beschriebene Monobenzyliden-*m*-Toluylendiamin schmilzt dagegen bei 90—91°.)

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 98.

Der Körper $C_{20}H_{15}N_3O_2$.

Erhitzt man Fluorescein mit wässrigem Ammoniak etwa 8 Stdn. auf $180-200^\circ$, so bildet sich eine schön krystallisierte Verbindung von obiger Zusammensetzung, über welche schon in den beiden citirten Abhandlungen berichtet wurde. Sie zeigt gleichzeitig basische und saure Eigenschaften, beide wenig ausgeprägt. Ihr Chlorhydrat wird durch Wasser zerlegt; aus der salzsauren Lösung fällt Ammoniak die freie Base, während diese sich andererseits in verdünntem, fixem Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löst. Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure, sowie die seines Chlorhydrates in Alkohol besitzen intensiv gelbgrüne Fluorescenz; Wolle wird durch ihn gelb gefärbt.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (l. c.) hat nun die interessante Thatsache festgestellt, dass die Verbindung sich — ebenso wie die Rhodamine — mit grosser Leichtigkeit unter den Bedingungen der Esterbildung alkyliren lässt. Dies führte zu der oben formulirten Auffassung des Körpers als einer Diamidophenylakridincarbonsäure. In den Patenten ist ferner angegeben, dass der Körper durch Elimination zweier Amidogruppen in die von A. Bernthsen und Traube¹⁾ dargestellte Akridylbenzoësäure — Phenylakridincarbonsäure — übergeführt werden kann, was der ihm zugeschriebenen Formel günstig ist.

Es schien wichtig, diese Angaben näher zu prüfen bezw. zu bestätigen. Für diesen Zweck stellte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in zuvorkommenster Weise ein Quantum der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$, sowie eine grössere Probe des Esters zur Verfügung, wofür ihr auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen sei.

Der Aethylester des Körpers $C_{20}H_{15}N_3O_2$.

Es wurde zunächst der von der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik dargestellte Ester untersucht. Er stellte ein rothbraunes Pulver dar, welches sich wenig in heissem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig, und zwar mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz löste. Ein starker Chlorgehalt liess erkennen, dass man es mit einem salzsauren Salze zu thun hatte; dasselbe konnte aber nicht mit freiem Alkali zerlegt werden, da hierdurch zugleich Verseifung eintrat. Um daher den freien Ester zu gewinnen, wurde das Product unter Rühren mittels Turbine mit Sodalösung behandelt. Die so erhaltenen gelben Flocken wurden aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich nadel- bis tafelförmige Krystalle aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren den constanten Schmp. $247-248^\circ$ zeigten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 224, 45.

Die Analysen der im Xylolbade getrockneten Substanz führten zur Formel eines Monoäthylesters, $C_{20}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5$.

0.1876 g Sbst.: 0.5077 g CO_2 , 0.0932 g H_2O .

0.1792 g Sbst.: 0.4845 g CO_2 , 0.0818 g H_2O .

0.2115 g Sbst.: 22.2 ccm N (18°, 757.5 mm).

$C_{20}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5$. Ber. C 73.95, H 5.32, N 11.76.
Gef. » 73.80, 73.73, » 5.52, 5.07, » 12.16.

Die Analysen sind beweisend für die angegebene Formel, da für höher alkylirte Verbindungen sich wesentlich andere Zahlen berechnen; für $C_{20}H_{13}N_3O_2(C_2H_5)_2$: 74.80 pCt. C, 5.97 pCt. H, 10.91 pCt. N. — Dass das Alkyl nicht etwa am Stickstoff, sondern an der Carbonylgruppe haftet, geht mit Sicherheit aus der bereits erwähnten leichten Verseifbarkeit hervor. Kocht man den Ester mit wässriger Natronlauge, so löst er sich allmählich zu einer hellgelben, nicht fluorescirenden Flüssigkeit, aus welcher beim Neutralisiren mit einer Säure der Körper $C_{20}H_{13}N_3O_2$ ausfällt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Verseifung, freilich erst nach mehrtägigem Stehen.

Es wurde nun der Ester auch nach den Angaben der Patente aus der Base selbst dargestellt.

I. 20 g Chlorhydrat der Base $C_{20}H_{13}N_3O_2$ wurden mit 60 g Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, allmählich 30 g conc. Schwefelsäure zugegeben und das Gemisch weitere 8 Stunden im Sieden erhalten. Zuerst ging das Chlorhydrat allmählich in Lösung, nach einigen Stunden aber begann die Abscheidung eines ziegelrothen Körpers, offenbar das Sulfat des gebildeten Esters; derselbe bedeckte zuletzt den Boden des Kolbens in Form eines ziemlich consistenten Kuchens. Er wurde in heissem Wasser gelöst, die Lösung so lange noch mit Wasser verdünnt, bis eine Probe sich beim Abkühlen nicht mehr trübte, und darauf unter Kühlung concentrirte Sodalösung bis zur alkalischen Reaction hinzugegeben. Die ausgeschiedenen gelben Flocken krystallisirten aus 50-procentigem Alkohol in denselben Formen, welche an dem aus dem Producte der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gewonnenen Präparate beobachtet wurden; sie besaßen auch denselben Schmelzpunkt 247—248°. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Identität:

0.1548 g der im Xylolbade getrockneten Substanz ergaben 16.2 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{20}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.72.

Dieselben nadel- bis tafel-förmigen Krystalle vom Schmelzpunkt 247—248° wurden erhalten durch 8-stündiges Erhitzen von 1 Theil Chlorhydrat der Base mit 4 Th. Alkohol und 2 Th. concentrirter Schwefelsäure (nach D. R.-P. 73 334) und weitere Verarbeitung in obiger Weise.

II. 10 g Chlorhydrat der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ wurden mit 100 g Alkohol am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, während ein Strom trocknen Salzsäuregases eingeleitet wurde. Auch hier löste sich zuerst das Chlorhydrat zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, aus der aber bald ein rother Körper in solcher Menge ausfiel, dass die Operation unterbrochen werden musste. Bei der Untersuchung des Reactionsproductes zeigte sich dann, dass noch viel unveränderte Base vorhanden war; es konnte aber eine gewisse Menge des Esters mit seiner charakteristischen Krystallform und dem Schmelzpunkt $247-248^\circ$ isolirt werden.

Mit Mineralsäuren bildet der Ester krystallisirbare Salze, welche aber bei starker Verdünnung in wässriger Lösung hydrolysiert werden. So scheidet sich das Sulfat aus der schwefelsauren Lösung beim Verdunsten in langen, flachen, rothgelben Nadeln aus. — Das Chlorhydrat erhielt man aus salzsäurehaltiger, alkoholischer Lösung in rothen, nadel- bis säulenförmigen Krystallen; sie wurden nach dem Umkrystallisiren analysirt.

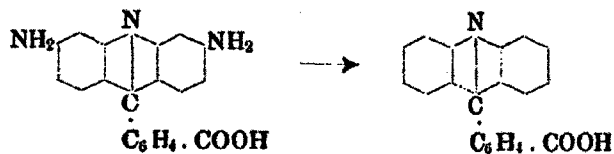
0.1386 g des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0.0908 g AgCl.

$C_{20}H_{14}N_3O_2 \cdot C_2H_5 \cdot 2HCl$. Ber. 16.5. Gef. 16.8.

Es löst sich in Alkohol und Eisessig mit rothgelber Farbe und grüner Fluorescenz.

Schliesslich sei noch angeführt, dass durch die von O. Hinsberg¹⁾ angegebene Reaction mittels Benzolsulfochlorid die Anwesenheit mindestens einer primären Amidogruppe in dem Ester nachgewiesen werden konnte. Auch wirkt salpetrige Säure deutlich auf ihn ein: die schwefelsaure Lösung nimmt auf Zusatz von Nitrit dunkelrothe Farbe an, während zugleich die grüne Fluorescenz verschwindet.

Abbau der Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ zu Akridylbenzoësäure. Wenn die Base $C_{20}H_{15}N_3O_2$ in Wahrheit eine Diamidophenylakridin-carbonsäure war, so musste sie sich durch Eliminirung der Amidgruppen in Akridylbenzoësäure überführen lassen:



Dieser Abbau wäre zugleich der Beweis für die Richtigkeit der für sie angenommenen Constitution. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik giebt in ihrer Patentschrift an, ihn ausgeführt zu haben. Hr. Professor Dr. A. Bernthsen hatte die grosse Freund-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2962.

lichkeit, mir einige Angaben über das dabei befolgte Verfahren zu machen. Nach demselben konnte in der That eine kleine Menge Akridylbenzoesäure gewonnen werden; dieselbe war aber nicht das Hauptproduct der Reaction, da in viel grösserer Menge ein dunkelbrauner, amorpher Körper entstand, welcher offenbar in keiner einfachen Beziehung zum Ausgangsproducte stand. Es wurden daher zahlreiche Versuche angestellt, um einen glatteren Verlauf der Reaction herbeizuführen, aber ohne Erfolg. Ich übergehe ihre Beschreibung und lasse nur kurz das Verfahren folgen, durch welches der Zweck — freilich nur in unvollkommener Weise — erreicht wurde.

5 g der freien Base $C_{20}H_{13}N_3O_2$ wurden in 100 cem Alkohol gelöst und unter starker Kühlung mit 15 cem concentrirter Schwefelsäure versetzt; darauf wurde in kleinen Portionen eine Lösung von 3 g Natriumnitrit in 6 cem Wasser hinzugegeben. Die ursprünglich rothe und fluorescirende Lösung nahm dunkelviolette Farbe an und schied einen braunen Körper aus. Nachdem die Reaction auf salpetrige Säure verschwunden, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung, während sich zugleich starker Aldehydgeruch bemerkbar machte, nahm die Lösung allmählich kirschrothe Farbe an, während sich an den Wänden des Becherglases kleine, anscheinend farblose Kryställchen absetzten.

Nach 15 Minuten war die Reaction beendet; das Gemisch wurde in viel Wasser gegossen und die rothe, grün fluorescirende Lösung von dem rothbraunen Niederschlage getrennt. Letzterer löst sich in Natronlauge mit dunkelrother Farbe und ohne Fluorescenz; eine Probe der Lösung dagegen zeigt beim Zusatze von Natronlauge sofort die bläuliche Fluorescenz der Akridylbenzoesäure. Die Lösung wurde daher mit Soda neutralisirt und mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Dieser nahm allmählich dunkelrothe Farbe und grüne Fluorescenz an und hinterliess beim Abdestilliren einen rothen, harzigen Rückstand. Letzterer wurde in absolutem Alkohol gelöst, mit Thierkohle gekocht und dann über Schwefelsäure gestellt. Es schieden sich gelbe, anscheinend tafelförmige Krystalle aus, welche bei 300° nicht schmolzen und mit Säure und Alkali die für Akridylbenzoesäure charakteristischen Fluorescenzerscheinungen zeigten. Sie wurden im Xyloibade getrocknet und analysirt.

0.1508 g Subst.: 0.4157 g CO_2 , 0.0632 g H_2O .

0.2594 g Subst.: 11.2 cem N (18.5° , 753.5 mm).

$C_{20}H_{13}NO_2$. Ber. C 80.26, H 4.34, N 4.68.
Gef. » 80.60, » 4.65, » 4.97.

Die Identität der analysirten Substanz mit der Akridylbenzoesäure von Bernthsen und Traube wurde noch durch die folgenden Beobachtungen bestätigt. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist

die Säure schwer löslich. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen Niederschlag, der sich in Ammoniak und Salpetersäure löst; mit Kupfersulfat einen blattgrünen, flockigen Niederschlag, gleichfalls löslich in Ammoniak und Salpetersäure; mit Eisenchlorid einen rothgelben, mit Bleiacetat und Mercuronitrat hellgelbe Niederschläge; mit Chlorbaryum giebt sie keine Fällung. Zinkstaub führt die Säure in alkalischer Lösung in eine farblose Verbindung über, welche durch Salzsäure ausgefällt wird — also nicht mehr basisch ist — und sich an der Luft unter Gelbwerden rasch wieder oxydirt.

Die vorstehende Untersuchung hat für die Base des Handelsbenzoflavins die ihr zugeschriebene Formel $C_{21}H_{19}N_3$ bestätigt. Durch Abbau zum Dimethylphenylakridin und die Synthese des letzteren aus *p*-Ditolyamin und Benzoesäure wurde ferner die genannte Base als ein Diamidodimethylphenylakridin charakterisirt; zugleich ergibt sich hieraus für die beiden Methylgruppen die Stellung 2.7. Die beiden Amidgruppen stehen mit grösster Wahrscheinlichkeit in 3 und 6; doch sind die Stellungen 1.8 und 3.8 nicht bestimmt ausgeschlossen.

Die Benzoflavine unterscheiden sich von den isomeren Chrysanilinen nur durch die Stellung der Amidgruppen. Ich habe schon bei früherer Gelegenheit¹⁾ darauf hingewiesen, welchen bedeutenden Einfluss diese Isomerie auf die Fluorescenzerscheinungen ausübt: die Benzoflavine fluoresciren in ihren Lösungen unvergleichlich viel stärker, als die Chrysaniline.

Die durch Einwirkung von Ammoniak auf Fluoresceïn entstehende Base $C_{20}H_{13}N_3O_2$ lässt sich in der bei Carbonsäuren üblichen Weise esterificiren. Durch Elimination von zwei Amidgruppen konnte sie — entsprechend den Patentangaben der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik — zu Akridylbenzoesäure abgebaut werden. Die Annahme, der Körper sei eine Diamidoakridylbenzoesäure, erhält hierdurch eine wesentliche Stütze.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Labor. für analyt. und techn. Chemie.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 24, 499.

372. R. Albert:

Ueber künstliche Anreicherung der Hefe an Zymase.

(Aus dem ehem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.)

(Eingegangen am 5. August; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bei der Herstellung von Hefepresssaft aus untergähriger Bierhefe, welche mir Seitens der hiesigen Versuchs- und Lehr-Brauerei freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, machte ich die Erfahrung, dass der erhaltene Saft, trotz gleicher Herstellungsweise, an Gährwirkung meist bedeutend gegen den von E. Buchner und Rapp, aus Münchner Hefe gewonnenen, zurückstand. Ich versuchte daher, durch zweckmässige Behandlung der Hefe, vor ihrer Verarbeitung auf Presssaft, eine Steigerung des Zymasegehaltes herbeizuführen. Nach Hayduck¹⁾ lässt sich für Brauereizwecke unbrauchbar gewordene Hefe dadurch regenerieren, dass man sie eine stickstoffarme Zuckerlösung vergären lässt; z. B. wird 1 kg Rohrzucker mit der gleichen Menge Wasser aufgeköcht, dazu ein aus 30 g Hopfen gewonnener, wässriger Extract, sowie 10 g Dikaliumphosphat und 3 g Magnesiumsulfat gegeben, das Ganze sodann mit Wasser auf 12 L aufgefüllt und mit 1 kg abgepresster Hefe angesetzt. Sobald die Gärung begonnen hat, leitet man ca. 6 Stunden lang einen durch Watte filtrirten Luftstrom hindurch. Bei Zimmertemperatur ist nach 24 Stunden die Gärung beendet, die Hefe hat sich abgesetzt; wird mehrmals mit Wasser gewaschen und abgepresst. — Bei der Verarbeitung solcher regenerirter Hefe auf Presssaft, welche genau nach den Vorschriften von E. Buchner und Rapp²⁾ erfolgte, fand sich, dass der erhaltene Saft, der den aus der ursprünglichen Hefe gewonnenen an Gährkraft stets bedeutend übertraf, in vielen Fällen sich noch gährwirksamer, als der Münchner erwies. Zum Vergleiche der einzelnen Versuche sind nachstehend immer die nach Meissl ausgeführten Gährkraftbestimmungen tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle I.

20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 0.2 ccm Toluol.

	CO ₂ in g nach Stunden		
	20	44	48
Auf Saft verarbeitet: Brauereihefe direct	0.3	0.61	0.81
» » » nach 24 Stunden Regeneration	0.56	1.13	1.5
Auf Saft verarbeitet: Brauereihefe direct	0.58	0.93	1.04
» » » nach 24 Stunden Regeneration	0.79	1.38	1.5

¹⁾ Wochenschrift für Brauerei von Delbrück und Hayduck, 1884, No. 16, 26, 46.

²⁾ Diese Berichte 30, 2670.

Ein längeres Stehenlassen der Hefe mit der Nährlösung, sowie Herabsetzung der Temperatur, während der Gärung, beeinflusst den Erfolg nicht, wie folgendes Versuchsergebnisse ergaben:

Tabelle II.

20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 0.2 ccm Toluol.

	CO ₂ in g nach Stunden		
	20	44	68
Hefe A bei 8 ^o regenerirt	0.44	0.8	1.06
» » » 15 ^o »	0.43	0.8	1.07
Hefe B nach 24 Stunden mit der Nährlösung	0.61	0.94	1.50
» » » 48 » » »	0.59	0.92	1.49

Unterbricht man hingegen den Process, bevor die Gärung beendet ist, so wird die Gärkraft des Saftes erheblich vermindert. Nach ungefähr 5 Stunden scheint, aus der Höhe der gebildeten Schicht zu urtheilen, die lebhafteste Gärthätigkeit eingetreten zu sein, während nach 15 Stunden schon eine deutliche Abnahme wahrnehmbar ist. Wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist, liefert die Hefe, welche zur Zeit ihrer höchsten Gärthätigkeit auf Presssaft verarbeitet wurde, den gärschwächsten Saft. Nach 15 Stunden Regenerationsdauer wird eine Zunahme und nach 24 Stunden ein Maximum an Gärkraft des Saftes erreicht:

Tabelle III.

20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 0.2 ccm Toluol.

	CO ₂ in g nach Stunden		
	20	44	68
verarbeitet Hefe I direct	0.5	0.97	1.8
» » I nach 5 Stunden Regeneration	0.37	0.56	0.73
» » I » 24 » »	0.82	1.4	1.71
verarbeitet Hefe II nach 5 Stunden Regeneration	0.25	0.36	0.42
» » II » 15 » »	0.54	0.94	1.1
» » II » 24 » »	0.62	1.1	1.56

Während der höchsten Gärthätigkeit ist demnach ein geringerer Zymasevorrath in der Hefezelle anzunehmen, als nach Ueberschreitung des Höhepunktes.

Steigert man den Gehalt der Nährlösung über die oben angewandten 8 pCt. Saccharose, so lässt sich eine weitere Zunahme des Saftes an Gärkraft erzielen:

Tabelle IV.

20 ccm Saft, 8 g Saccharose, 0.2 ccm Toluol.

		CO ₂ in g nach Stunden		
		20	44	68
Hefe A.	Saccharosegehalt der Nährlösung: 8 pCt.	0.56	0.81	0.83
»	» » » » » 16 »	0.83	1.46	1.56
Hefe B.	Saccharosegehalt der Nährlösung: 16 pCt.	0.67	1.18	1.46
»	» » » » » 22 »	0.87	1.45	1.77

Nach Hayduck erleidet bei diesem Regenerationsprocess die Hefe insofern keine Veränderung, als etwa eine andere Heferasse aufkommt und das numerische Uebergewicht erhält, sondern die Veränderung erstreckt sich lediglich auf die Zusammensetzung des Zellinhaltes der ursprünglich verwendeten Heferasse. In Uebereinstimmung mit dieser Erfahrung konnte ich nachweisen, dass in den einzelnen Stadien des Regenerationsvorganges die Zahl der glykogenhaltigen Zellen sehr verschieden gross war. Nach 4 Stunden ist eine Zunahme an Glykogen noch kaum festzustellen, nach 8 Stunden erwies sich etwa ein Drittel aller Hefezellen als stark glykogenhaltig, nach 24 Stunden ist nahezu sämtliches Glykogen wieder verschwunden. Unterbleibt das Durchleiten von Luft während der Gährung, so ist die Glykogenzunahme noch erheblicher, nach 8 Stunden zeigt etwa die Hälfte aller Zellen die Jodreaction, nach 24 Stunden ist aber auch hierbei kaum noch eine glykogenhaltige Zelle zu finden. — Meiner Ansicht nach lässt sich diese künstliche Anreicherung der Hefezelle an gährwirksamer Substanz eher mit der Enzymtheorie, als mit der Plasmahypothese¹⁾ in Einklang bringen. Durch geeignete Verbesserungen dieses Regenerationsverfahrens hoffe ich, noch eine erheblichere Anreicherung des Presssaftes an Zymase erzielen zu können, um dann zu Isolirungsversuchen des Enzymes überzugehen.

¹⁾ Diese Berichte 82, 127 u. ff.

373. E. Erlenmeyer jun. und A. Moebes: Stereoisomere
Phenylbrommilchsäuren.

(Mitgetheilt von E. Erlenmeyer jun.)

(Eingegangen am 12. August.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich angegeben, dass es gelingt, die aus dem Zimmtsäuredibromid beim Erhitzen mit Wasser entstehende Phenyl- α -brommilchsäure mit Hilfe von Cinchonin in optisch active Componenten zu zerlegen. Das Arbeiten mit Cinchonin rief bei mir ein hartnäckiges Ekzem hervor, sodass ich damals gezwungen war, die Untersuchung abzubrechen. Neuerdings habe ich dieselbe in Gemeinschaft mit Hrn. Moebes wieder aufgenommen und möchte heute nur kurz über die dabei gewonnenen Resultate berichten.

Man bringt 10.4 g Phenylbrommilchsäure, in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 11.6 g fein gepulvertem Cinchonin zusammen und spült mit 5 ccm Alkohol die Gefässwandungen nach. Vorübergehend findet Lösung statt, aber schon nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation. Nach etwa 2 Stunden ist der Inhalt des Gefässes zu einem Krystallbrei erstarrt. Derselbe wird nach einigen Stunden scharf abgesaugt und die sehr klebrige Mutterlauge zunächst bei Seite gestellt. Die abgesaugten Krystalle werden dann mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen, bis sie sich nicht mehr klebrig anfühlen. Nach dem Trocknen wogen dieselben 8.2 g statt 11 g.

Aus absolutem Alkohol krystallisirt, erhält man die Substanz in feinen, weissen Nadelchen, die sich bei 159–160° zersetzen. Beim Erhitzen in einem trocknen Reagenzrohr bilden sich bei der Zersetzung violette Dämpfe.

Eine Brombestimmung ergab:



Somit liegt eine Verbindung von einem Molekül Phenylbrommilchsäure und einem Molekül Cinchonin vor.

Zur Abscheidung der Säure aus diesem Cinchoninsalz wird dasselbe mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt die Säure in fester Form zurück. Sie löst sich ohne Rückstand in verdünnter Natronlauge, ist daher frei von Cinchonin und lässt sich durch Krystallisation aus trockenem Chloroform leicht in schönen, messbaren Krystallen erhalten, welche bei 119–120° schmelzen (die inactive Säure schmilzt bei 125°).

Zur Bestimmung des Drehungswinkels wurden absolut alkoholische Lösungen verwendet.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2830.

Eine Lösung von 2.400 g Substanz in 100 cem Alkohol gab im 2 dm-Rohr im Mittel eine Drehung von $+ 1.03^{\circ}$. Daraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = + 21.46^{\circ}$$

Es hatte sich also das Salz der *d*-Säure abgeschieden und in der Mutterlauge musste sich das Salz der *l*-Säure befinden.

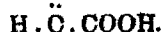
Aus der stark klebrigen Mutterlauge lässt sich durch Zusatz von Aether eine weitere krystallinische Ausscheidung erhalten. Sobald keine Krystallisation mehr stattfindet, destillirt man die filtrirte Lösung im Vacuum. Es hinterbleibt ein Syrup, der auf keine Weise krystallinisch zu erhalten ist, aber schliesslich zu einer hornartigen Masse eintrocknet.

Zur Abscheidung der Säure aus diesem Syrup wird genau so verfahren, wie bei dem krystallisirten Salz. Die so erhaltene Säure ist etwas gelblich gefärbt und krystallisirt aus Chloroform in Aggregaten, welche bei $118-119^{\circ}$ schmelzen. Als Drehungsvermögen wurde

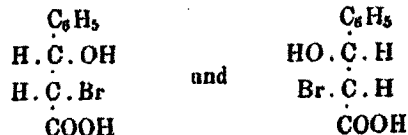
$$[\alpha]_D = - 15.55^{\circ}$$

Daraus geht hervor, dass der Linkssäure noch etwas von der Rechtsäure beigemischt ist, was bei den Eigenschaften des Linksalzes nicht zu verwundern ist. Die Drehung der Rechtsäure dürfte indessen kaum nennenswerth erhöht werden können. Es soll versucht werden, die Linkssäure mit Hülfe anderer activer Basen weiter zu trennen.

C. Liebermann¹⁾ hat gefunden, dass die activen Componenten des Allozimmtsäuredibromids einen viel höheren Drehungswinkel ergeben, als die des gewöhnlichen Zimmtsäuredibromids. Er schloss hieraus mit Recht darauf, dass der gewöhnlichen Zimmtsäure die der Maleinsäure entsprechende Configuration zukomme:



Die Entstehung der vorliegenden inactiven Phenylbrommilchsäure aus dem Dibromid der gewöhnlichen Zimmtsäure, im Zusammenhang mit der geringen Drehung ihrer activen Componenten, macht es wahrscheinlich, dass diese Säure sich ebenfalls von der maleinoiden Zimmtsäure ableitet, sodass ihre activen Componenten durch die folgenden Configurationsformeln:



auszudrücken wären.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2041.

Neben der vorliegenden inactiven Phenylbrommilchsäure habe ich öfter in geringer Menge eine ölige Modification beobachtet und erhielt dieselbe neuerdings, nachdem sie etwa 1 Jahr gestanden hatte, in krystallisirter Form. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle unterscheiden sich in Schmelzpunkt und Form von der bekannten Phenylbrommilchsäure, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man es hier mit der zweiten inactiven Modification der Phenylbrommilchsäure zu thun hat.

Die Untersuchung der stereoisomeren Phenylbrommilchsäuren und ihrer Umwandlungsproducte wird fortgesetzt.

374. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Trennung des Isodiphenyloxäthylamins in optisch-active Componenten.

(Eingegangen am 12. August.)

In meiner Abhandlung über die Diphenyloxäthylaminbasen habe ich gezeigt¹⁾, dass die beiden Basen bei der Behandlung mit salpetriger Säure vorwiegend in Isohydrobenzoin übergehen, sodass es dadurch unsicher erscheint, welche der beiden Basen dem Hydro- und welche dem Isohydro-Benzoin entspricht. Ich habe mich daher entschlossen, die beiden Basen in optisch-active Componenten zu spalten, in der Hoffnung, auf Grund der Grösse des Drehungswinkels entscheiden zu können, welcher Base das Symbol $(\pm -)$ und welcher $(\pm +)$ zukäme.

Zunächst wurde die niedrig schmelzende, als Isodiphenyloxäthylamin bezeichnete Base untersucht.

Man löst 11.7 g (1 Mol.-Gew.) der freien Isodiphenyloxäthylaminbase in 135 ccm absoluten Alkohols, giebt dazu 8.4 g (ca. 1 Mol.-Gew.) Rechtsweinsäure und erwärmt bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich ein in glänzenden Nadelchen krystallisirendes Salz ab, welches, scharf abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und sodann getrocknet wird. Die Gesamtmenge gelöster Substanz betrug 20.1 g. Bei quantitativer Abscheidung des einen Salzes hatte man 10.05 g zu erwarten, während 10 g gefunden wurden. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade eingedampft und hinterliess eine strahlig krystallinische Masse, die sich klebrig anfühlte.

Das zuerst ausgeschiedene Salz ist in heissem Alkohol schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Es zeigt den Schmelzpunkt 176—177°. In Wasser löst es sich ziemlich

¹⁾ Ann. d. Chem. 307, 113.

leicht. 2.382 g des Salzes, in 100 ccm Wasser gelöst, drehten im 2 dm-Rohr 1.79° nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = -37.57^\circ$. Versetzt man die wässrige Lösung mit verdünnter Natronlauge, so scheidet sich erst ölig, aber sehr bald in kleinen Nadelchen krystallisierend, die Base ab. Nach weiterer Reinigung zeigte dieselbe den Schmelzpunkt $113-114^\circ$ (inactive Base $129-130^\circ$).

3.684 g Base, in 100 ccm Alkohol gelöst, drehten im 2 dm-Rohr -8.08° (Mittel aus 10 Ablesungen). Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = -109.66^\circ.$$

Das durch Eindampfen gewonnene Salz löste sich bis auf einen geringen Theil leicht in heissem Alkohol. Da die filtrirte Lösung in der Kälte nichts ausschied, wurde sie nach und nach mit Aether versetzt. Bei jedem Aetherzusatz entstand eine erst ölige, aber bald krystallinisch werdende Ausscheidung. Nachdem auf weiteren Zusatz von Aether nichts mehr ausfiel, wurde der feine Niederschlag abgesaugt, mit Aether ausgewaschen und getrocknet. Das trockne Salz schmilzt glatt bei $133-134^\circ$. 3.092 g Salz, in 100 ccm Wasser gelöst, gaben eine Drehung von $+3.36^\circ$ im 2 dm-Rohr. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = +54.33^\circ$.

Die aus dem Salze gewonnene Base schmolz bei $112-113^\circ$.

2.744 g Base, in 100 ccm Alkohol, drehten im 2 dm-Rohr $+6.02^\circ$ (Mittel von 8 Ablesungen). Daraus berechnete sich:

$$[\alpha]_D = +109.69^\circ.$$

Da die Rechts- und die Links-Base die gleiche Drehung aufweisen, so ist die Trennung als eine vollständige zu bezeichnen.

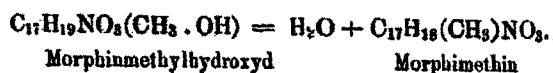
Um nun zu der inactiven Base zurück zu gelangen, wurden von jeder Base 0.6 g genau abgewogen und in gleichen Mengen (25 ccm) Alkohol gelöst. Die Temperatur der Lösungen war 22° . Beim Vermischen fand ein Steigen der Temperatur auf 24° statt. Die so entstandene Lösung zeigte im 2 dm-Rohr keine Drehung mehr. Beim Eindampfen der Lösung wurden Krystalle vom Aussehen der inactiven Base erhalten, welche bei $128-129^\circ$ schmolzen.

Ueber die Trennung der hochschmelzenden Base wird demnächst berichtet werden.

375. E. Vongerichten: Ueber β -Morphimethin.

(Eingegangen am 7. August.)

Gelegentlich der Darstellung des Diacetylmorphols¹⁾ durch Spaltung des Morphinmethylhydroxyds mittels Essigsäureanhydrid wurde die Beobachtung gemacht, dass in dem Filtrat von dem stickstofffreien Spaltungsproducte mit Ammoniak sich das Acetylderivat einer tertiären Base ausfällen lässt. Die daraus gewonnene Base repräsentirt das β -Morphimethin. Die Färbungen, die sie mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und beim Erwärmen giebt, wiesen auf ihre Verwandtschaft mit Methylmorphimethin hin, und durch ihre Ueberführung in β -Methylmorphimethinmethyljodid durch Erhitzen mit Natriummethylat und Jodmethyl wurde ihre Zugehörigkeit zum Methylmorphimethin ausser Zweifel gestellt. Sie entsteht daher in durchaus analoger Weise aus Morphinmethylhydroxyd, wie das β -Methylmorphimethin durch Erhitzen des Codeinmethylhydroxyds mit Essigsäureanhydrid sich bildet nach folgender Gleichung:



Beim Erhitzen des Morphinmethylhydroxyds mit Essigsäureanhydrid geht dieses also in eine dem Methylmorphimethin entsprechende Base, das Morphimethin, über bevor Morpholabspaltung eintritt, der wohl auch hier nur das α -Morphimethin unterliegt. Von diesem geht, wie unter gleichen Verhältnissen beim Methylmorphimethin, ein Theil in die offenbar nur schwer spaltbare β -Modification über.

 β -Morphimethin.

Das salzsaure Salz der Base erhält man durch Fällung ihres Acetylderivates aus dem stark eingedampften Filtrat vom Diacetylmorphol. Die harzige Fällung wird mit Aether aufgenommen, der Aetherrückstand mit verdünnter Salzsäure verseift und mit Thierkohle behandelt. Aus dem Filtrat setzen sich weisse Nadeln ab, die auf Thon abgesaugt werden. Leicht löslich in kaltem Wasser, in Aethyl- und Methyl-Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit

¹⁾ Diese Berichte 32, 1521. Bei Wiederholung der a. a. O. erwähnten Oxydation des Morpholchinons mit Permanganat wurde in sehr guter Ausbeute Phtalsäure erhalten. (Phtaleinreaction und Schmelzpunkt der Säure gegen 196° und des Anhydrids scharf 128°.) Damit finden die Erörterungen über die Constitution des Morphols und Morphenols weitere sichere Begründung.

kirschrother Farbe, die beim Erhitzen oder Verdünnen mit Wasser in Blau übergeht. Stärkeres Verdünnen giebt intensiv grüne Lösung¹⁾.

0.583 g Sbst.: 0.0275 g H₂O.

C₁₈H₂₂NO₃Cl + H₂O. Ber. H₂O 5.10. Gef. H₂O 4.71.

0.1375 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.0575 g Cl Ag.

0.22 g Sbst.: 0.513 g CO₂, 0.1265 g H₂O.

C₁₈H₂₂NO₃Cl. Ber. C 64.38, H 6.55, Cl 10.58.

Gef. » 63.60, » 6.88, » 10.34.

Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung des Salzes giebt keine Fällung. Die Lösung fluorescirt blaugrün, ähnlich einer alkalischen Morphenollösung. Ammoniak fällt die Base in grünlichen Flocken, unlöslich in Aether. Zusatz berechneter Menge Natriummethylats zur alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes giebt nach dem Filtriren und Verjagen des Alkohols die Base als braunen Syrup, der mit Aether krystallinisch erstarrt. Mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung giebt die Base ein Jodmethylat, das unlöslich ist in absolutem Methylalkohol, aber sehr leicht löslich ist in Wasser, im Gegensatz zum Jodmethylat des β -Methylmorphimethins. Es ist nicht gelungen, die entsprechende Ammoniumbase, dargestellt mittels Silbersulfat und Barythydrat, nach Art des β -Methylmorphimethinmethylhydroxyds unter Bildung von Morphenol zu spalten. In gleicher Art wie dieses behandelt, bleibt jenes Hydroxyd unzersetzt. Möglicherweise ist die Ursache dieses Verhaltens dieselbe, die auch die Beständigkeit des Morphinmethylhydroxyds²⁾ bedingt. Wird salzsaures Morphinmethin mit Natriummethylat (2 Mol. auf 1 Mol.) in Methylalkohol und Jodmethyl (2 Mol.) einige Zeit erhitzt, dann der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, so erhält man Krystallisation eines bei 296–298° schmelzenden Jodmethylats, das identisch ist mit dem Jodmethylat des β -Methylmorphimethins.

¹⁾ Knorr, diese Berichte 27, 1146.

²⁾ Diese Berichte 30, 354.

376. Hans Alexander: Ueber die Einwirkung des Acetylens auf Kupfer.

(Mittheilung aus dem elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.)

(Eingegangen am 4. August.)

Mit dem Studium der Einwirkung von Acetylen auf Metalle und deren Sauerstoffverbindungen beschäftigt, worüber ich später im Zusammenhange ausführlich zu berichten gedenke, möchte ich vorläufig nur einige Resultate, welche ich mit Kupfer erhielt, mittheilen, zumal in jüngster Zeit von Hugo Erdmann und Paul Köthner¹⁾, sowie von P. Sabatier und J. B. Senderens²⁾ Arbeiten ähnlichen Inhalts veröffentlicht wurden.

Das Kupfer, welches ich für meine Versuche verwandte, wurde aus mit etwas Salzsäure angesäuerter Kupferchlorürlösung bei hoher Stromdichte in schwammiger Form durch den elektrischen Strom ausgeschieden, mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen, bei 30–40° getrocknet und dann noch im Wasserstoffstrom reducirt, weil dieses höchst fein vertheilte Kupfer sich selbst bei nur geringer Erwärmung an der Luft schon etwas oxydirte. Von dem so erhaltenen hellrothen Kupferschwamm wurden etwa 0.2 g in einer Röhre von 60 cm Länge und 1.3 cm Durchmesser möglichst gleichmässig vertheilt und ein Acetylen-gasstrom mit einer Schnelligkeit von 5 L per Stunde durch das Rohr geleitet. Das Acetylen wurde zuvor durch mit salzsaurer Kupferchlorürlösung getränkten Kieselgahr, die sogenannte Frank'sche Reinigungsmasse (»Frankolin«), zur Entfernung von Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak geleitet, passirte dann zur Befreiung von etwa vorhandenem Luftsauerstoff eine alkalische Pyrogalllösung und wurde schliesslich über Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet. Das Rohrende war mit einem U-Rohr verbunden, in welchem sich bei der Reaction entstehende flüchtige Körper condensiren konnten. Das austretende Gas ging nochmals durch eine alkalische Pyrogalllösung, um bei zufälligem plötzlichem Aussetzen des Gasstroms den Eintritt von Luftsauerstoff durch das Rohrende zu verhindern, durchstrich eine Gasuhr und konnte dann direct in's Freie geleitet werden.

Bei gewöhnlicher Temperatur fand keinerlei sichtbare Einwirkung des Acetylens auf das Kupfer statt. Nachdem der Apparat ganz mit Acetylen erfüllt war, wurde das Rohr langsam erwärmt. Erst bei 225° etwa trat eine Veränderung ein. Das Kupfer begann anzuschwellen,

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 18, 48.

²⁾ Compt. rend. 128, 1, 1173.

der austretende Gasstrom verlangsamt sich und am kälteren Theil des Rohrendes traten grünliche Tröpfchen eines stark nach Petrolkohlenwasserstoffen riechenden Destillats auf. Zwischen 240° und 250° verlief die Reaction am glattesten; erhitze man höher — über 260° — so schieden sich an den Wandungen des Rohres schwarze, glänzende Kryställchen ab, indem sich dann das Acetylen unter Kohlenstoffabspaltung bereits zu zersetzen begann.

Zur Erzielung einer möglichst gleichmässigen Temperatur wurde das Rohr tief in ein Sandbad eingebettet, das durch eine Gassohlange auf 240–250° erwärmt wurde.

Während nun Moissan und Moureu¹⁾ gefunden haben, dass bei der Einwirkung von Acetylen auf durch Reduction mit Wasserstoff erhaltenes Eisen, Nickel und Kobalt bei schwacher Erwärmung, unter gewissen Umständen sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, eine so beträchtliche Wärmeentwicklung auftritt, dass das Metall erglüht und das Acetylen vollständig in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfällt, verläuft im vorliegenden Falle die Reaction ganz allmählich ohne grössere Temperatursteigerung. Leitet man so lange Acetylen durch das Rohr, bis in Folge der zunehmenden Verstopfung desselben durch das Reactionsproduct nur noch ganz langsam Gasblasen hindurchgehen und lässt dann im Acetylenstrom erkalten, so findet man das ganze Rohr mit einer hellbraunen Masse erfüllt. Dieselbe zeigt keine ganz gleichmässige Beschaffenheit. An der Eintrittsstelle des Gases besteht sie aus leichten, zarten, dunkler gefärbten Flocken, die geruchlos sind. Die am Rohrende befindliche Substanz hingegen riecht stark nach dem ihr noch in geringer Menge anhaftenden flüssigen Zersetzungsproducten, durch die sie auch eine etwas dunklere Färbung erhält, besteht aber ebenso wie der ganze übrige Hauptinhalt des Rohres aus einer einheitlichen, hellbraunen, korkähnlichen Masse, die wie ein Pfropfen das Rohr nahezu verstopft hatte. In dieser letzteren wurden Kupferbestimmungen durch Veraschen der Substanz ausgeführt. Zur Controlle wurde noch der bei der Veraschung verbliebene, gewogene Rückstand mit Salpetersäure behandelt, in der er sich stets vollständig löste, und aus der Lösung dann das Kupfer elektrolytisch abgeschieden. Der Kupfergehalt wurde so zu 2 pCt. gefunden. Die vorn im Rohre befindlichen dunkleren Flocken waren wesentlich kupferreicher; unterwarf man sie aber einer erneuten Behandlung mit Acetylen genau in der oben beschriebenen Weise, so verwandelten sie sich in die hellbraune, korkartige Masse mit etwa 2 pCt. Kupfergehalt. Versucht man nun auf diese 2 pCt. Kupfer enthaltenden Körper, gleichgültig, ob sie von der ersten oder von einer späteren Behandlung mit Acetylen stammen, Acetylen weiter einwirken zu

¹⁾ Compt. rend. 122, 1240.

lassen, so findet keine Reaction mehr statt, sondern man bekommt das Ausgangsproduct an Gewicht und Aussehen unverändert zurück. Es giebt also eine Grenze im Metallgehalt, unterhalb deren eine Wirkung auf das Acetylen nicht mehr vorhanden ist. Der 2 pCt. Kupfer enthaltende, hellbraune Körper stellt demnach das Endproduct der Einwirkung von Acetylen auf Kupfer unter den beschriebenen Verhältnissen dar. Derselbe ist, wenn man ihn durch schwaches Erwärmen oder durch Liegenlassen an der Luft von den noch anhaftenden Spuren flüchtiger Kohlenwasserstoffe befreit hat, vollkommen geruchlos. Acetylen aus ihm zu entwickeln, gelingt auf keine Weise. Ein Lösungsmittel für ihn konnte bisher nicht gefunden werden. An der Luft stärker erhitzt, zersetzt er sich unter Ausstossen gelber, nach Braunkohlentheer riechender Dämpfe und verglümmt dann unter lebhaftem Erglühen. Ihn durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure ganz kupferfrei zu erhalten, war auch durch mehrstündiges Kochen nicht möglich. Ich versuchte deshalb, durch Kochen mit Salzsäure, welche mit etwas Eisenchloridlösung versetzt war, zum Ziele zu gelangen. Hierdurch wurde zwar alles Kupfer entfernt, der Körper enthielt aber nun Spuren von Eisen, welche auch nach wiederholtem Auskochen mit verdünnter Salzsäure in ihm verblieben. Der Eisengehalt betrug schliesslich 0.2 pCt. Dieser fast metallfreie Körper sah etwas heller aus, als der 2 pCt. Kupfer enthaltende, unterschied sich aber sonst in nichts von dem letzteren. Die nähere Untersuchung dieses Körpers behalte ich mir vor.

Das bei der Einwirkung von Acetylen auf Kupfer während der Reaction aus dem Rohr austretende Gas wurde aufgefangen und analysirt. Dasselbe wurde vollständig von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung unter Bildung der bekannten rothen Kupferacetylenverbindung absorbtirt, bestand also nur aus Acetylen. Wasserstoff, Aethylen, Aethan waren nicht vorhanden.

Vor einiger Zeit haben nun Hugo Erdmann und Paul Köthner eine Verbindung beschrieben, welche sie in sehr ähnlicher Weise durch Einwirkung von Acetylen auf feinvertheiltes Kupferpulver oder besser auf Kupferoxydul bei 230° erhielten. Dieselbe stellte ein hellbraunes, sehr leichtes Pulver dar, das ihren Analysen zu Folge etwa durchschnittlich 77.4 pCt. C, 5.7 pCt. H und 15.7 pCt. Kupfer enthielt. Hieraus berechnen sie für die Verbindung die Formel $C_{14}H_{64}Cu_3$ ¹⁾, bemerken allerdings ausdrücklich, dass es ihnen ferne liege, diese Formel als erwiesen anzusehen. Jedenfalls sprechen sie diesen Körper als eine Kupferacetylenverbindung an und zwar als eine Cuproverbindung.

¹⁾ Anmerkung: Dieses muss wohl auf einem Druckfehler oder irgend einem anderen Irrthum beruhen, denn 1. fehlen mehr als 1 pCt. zu 100 bei den Analysen, 2. erfordert eine Formel $C_{14}H_{64}Cu_3$ 67.45 pCt. C, 8.18 pCt. H und 24.37 pCt. Cu.

Auf Grund der bei meinen Untersuchungen gemachten Erfahrungen erschien mir diese Annahme nicht richtig; vielmehr glaubte ich, dass das Kupfer nur mechanisch diesem Körper beigemischt war. War letzteres der Fall, so musste es möglich sein, durch fortgesetzte Behandlung des von Erdmann und Köthner erhaltenen Productes mit Acetylen zu kupferärmeren Verbindungen zu gelangen. Ich wiederholte deshalb die Versuche von Erdmann und Köthner und ging dabei von dem ihnen am geeignetsten erscheinenden Kupferoxydul aus, das ich genau nach ihren Vorschriften darstellte. Behandelt man 2.3 g dieses Kupferoxyduls in einer Röhre bei 230° mit Acetylen, so muss man schon nach 7 Stunden den Versuch abbrechen, weil die Röhre sich verstopft. Man findet dann ein kaffeebraunes, sehr leichtes, flockiges Pulver vor, das zwar gleichmässig aussieht, aber, von verschiedenen Theilen des Rohres entnommen, verschiedenen Kupfergehalt zeigt. Derselbe schwankt zwischen 30.3 und 37.55 pCt. Unterwirft man von diesem flockigen Pulver 0.3 g einer neuen Behandlung mit Acetylen bei 230° , so schwillt das Pulver stark an, und es entsteht die hellbraune, korkartige Masse, die ich bereits früher bei meinen Versuchen mit Kupfer immer erhalten hatte. Dieselbe war geruchlos und enthielt 2.63 pCt. Kupfer. Durch weitere Einwirkung des Acetylens konnte ihr Kupfergehalt noch bis auf 2.2 pCt. herabgemindert werden, ohne dass ihr Aussehen sich wesentlich veränderte. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure sank ihr Gehalt an Kupfer auf 0.27 pCt. Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass der von H. Erdmann und Köthner enthaltene Körper keine Kupferacetylenverbindung ist, sondern das Product einer noch nicht zu Ende geführten Einwirkung des Acetylens auf Kupfer, in welchem das Metall nur mechanisch vertheilt ist. Das Fehlen jeder explosiven Eigenschaft bei diesem Körper hat dann auch nichts Befremdliches mehr.

Meiner Ansicht nach dient das Kupfer nur als Contactsubstanz, unter deren Einfluss eine Polymerisation des Acetylens stattfindet. Hierbei werden in geringer Menge naphthenartige Kohlenwasserstoffe, welche herausdestilliren, gebildet, während in der Hauptsache ein sehr hochmolekularer Kohlenwasserstoff von korkähnlicher Beschaffenheit entsteht. Bei der Bildung desselben wird jedenfalls Wasserstoff frei. Dieser letztere entweicht aber nicht, sondern lagert sich an die entstehenden Kohlenwasserstoffe unter Hydrirbildung an. Vielleicht wird er zum Theil auch von der korkartigen Substanz absorbirt. In wie weit meine Vermuthungen richtig sind, sollen die weiteren Untersuchungen aufklären. Bisherige Analysen des korkartigen Körpers ergaben einen Kohlenstoffgehalt von 88–89 pCt.

Berlin, im August 1899.

377. E. Rimbach: Ueber Spaltung und Eigenschaften der Mandelsäure.

(Eingegangen am 9. August.)

Das Pasteur'sche Cinchoninverfahren zur Zerlegung synthetischer inactiver Verbindungen in ihre optisch-activen Componenten ist auf die Mandelsäure zuerst von Lewkowitsch¹⁾ mit Erfolg angewendet worden. Zur Erörterung einer Frage physikalisch-chemischer Natur bedurfte ich²⁾ grösserer Mengen activer Mandelsäure, welche von mir nach dem gleichen Verfahren gewonnen wurden; bei dieser Gelegenheit stellte ich einige Beobachtungen und Messungen an, deren Mittheilung, als Erweiterung der Angaben von Lewkowitsch, vielleicht von einigem Interesse sein dürfte.

Was zunächst die Spaltung der Säure selbst anlangt, so zeigte es sich bei der Verarbeitung grösserer Mengen, dass zur reichlichen Gewinnung der Spaltungsproducte die Innehaltung bestimmter Concentrationen besondere Vortheile gewährt. Nachstehende genaue Vorschrift — Lewkowitsch geht auf diese Verhältnisse nur sehr wenig ein — wird Jeden mit Leichtigkeit zum Ziele führen.

Man übergiesst 60 g Mandelsäure, 120 g krystallisirtes Cinchonin (aus einer Lösung ausgefällt, amorphes Alkaloid zeigte sich merkwürdigerweise stets nur sehr wenig brauchbar) mit 3 L Wasser und erhitzt die Mischung eine Stunde lang unter recht häufigem Umschütteln auf kochendem Wasserbade. Man lässt langsam erkalten, über Nacht stehen und filtrirt am andern Tage die klare Flüssigkeit, auf deren Grunde sich neben etwas überschüssigem Cinchonin geringe Mengen harzig-ölicher Substanz vorfinden. In diese klare Lösung trage man einige Kryställchen *d*-mandelsaures Cinchonin ein und lasse an einem kühlen (6–8°) Orte einige Tage zur Ausscheidung des *d*-mandelsauren Salzes stehen. — Wie bereits Lewkowitsch hervorhebt, gelingt es, wenn man nicht bereits im Besitze von Impfmateriale ist, ausserordentlich schwer, aus der zu spaltenden Lösung unmittelbar, durch Eindampfen etc. Krystalle zu erhalten. Ein kleiner Umweg führt jedoch zum Ziele. Hr. W. Marckwald machte mich freundlichst darauf aufmerksam, dass es ihm zuweilen möglich gewesen sei, derartige Spaltungsproducte durch »Aussalzen«, Zusatz von Kochsalz, aus wässriger Lösung zur Ausscheidung zu bringen. In der That entstand auch in der Lösung des *d*-mandelsauren Cinchonins nach Zusatz einer nicht zu grossen Menge concentrirter Chlornatriumlösung bald eine reichliche, schön ausgebildete Krystallisation. Dieselbe erwies sich durch die Analyse zwar nicht als das Erwartete, sondern als reines salzsaures Cinchonin, entstanden durch einfache Umsetzung, aber trotzdem hatten diese Krystalle, in die Hauptlösung eingetragen, den Erfolg, dass sich jetzt aus dieser reichliche Mengen des gewünschten *d*-mandelsauren Cinchonins abschieden.

¹⁾ Lewkowitsch, diese Berichte 16, 1773 [1883].²⁾ Rimbach, Zeitschr. f. physikal. Chem. 28, 251 [1899].

Diese Impfwirkung erklärt sich wohl dadurch, dass bei der Krystallisation des salzsauren Cinchonins geringe Mengen *d*-mandelsauren Cinchonins sich krystallinisch auf dasselbe niederschlagen; wie gering solche Mengen zu sein brauchen, um als Einsaat dienen zu können, hat ja Ostwald ¹⁾ neuerdings gezeigt. — Bei längerem Stehenlassen ist die Ausbeute reichlich; 200 g Mandelsäure, 400 g Cinchonin, lieferten 270 g rohes *d*-mandelsaures Salz. Zur Erzielung völliger Reinheit muss das Salz wenigstens 2 Mal aus Wasser umkrystallisiert werden. (Siehe unten über die Löslichkeit der Cinchoninsalze.) Man erhitzt zu diesem Zwecke 120 g mit 3 L Wasser in oben beschriebener Weise, lässt erkalten und impft mit Krystallen. Beim Auflösen des Cinchoninsalzes beobachtet man meist eine durch Hydrolyse bewirkte geringe Abscheidung von freiem Cinchonin ²⁾. Die Gewinnung der Säure erfolgt dann in bekannter Weise durch Zersetzen des Cinchoninsalzes mit Ammoniak und Ausschütteln der Säure mit Aether.

Die Eigenschaften der Säure, insbesondere der Schmelzpunkt, stimmen mit den Angaben von Lewkowitsch überein (Schmp. corr. 133.3° Lewkowitsch 133.0°). Die Festlegung der krystallographischen Constanten des Körpers hat Hr. Hermann Traube freundlichst übernommen.

d-Mandelsäure.

»Krystallform: Monoklin-hemimorph.

$$a : b : c = 1.4180 : 1 : 2.9269. \quad \beta = 102^\circ 54' 43''.$$

Beobachtete Formen (110) ∞ P, (001) \circ P, (111) P.

	gemessen	berechnet
110: $\bar{1}\bar{1}0$	108° 18'	—
110: 001	82° 40'	—
111: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	107° 34'	—
110: $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	17° ca.	16° 30'
111: 001	80° ca.	80° 50'

Die nach der Basis dünntafelförmigen Krystalle sind wasserhell und zeigen keine vollkommene Spaltbarkeit nach dem Orthopinakoid. Die Ebene der optischen Axen liegt in (010). Die Hemimorphie ergibt sich erst aus den Aetzfiguren auf der Basis.

In der Literatur findet sich bereits eine ältere, von Heusser ³⁾ ausgeführte Messung der Mandelsäure; da jedoch Angaben über Darstellung, Activität etc. fehlen, auch die gemessenen Krystalle dem rhombischen System angehörten, so beziehen sich diese Beobachtungen wohl auf inactive Säure.

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chem. 22, 289 [1897].

²⁾ Analoge Beobachtung beim Strychninsalz der *d*- β -Oxybuttersäure siehe Bandrowski, Krak. Anz. 125 [1898].

³⁾ Heusser, Pogg. Ann. 94, 637 [1855].

Die Drehung der *d*-Mandelsäure in wässriger Lösung erwies sich bis zum Procentgehalt $p = 3$ der von Lewkowitsch für Linksmandelsäure aufgestellten, für $p = 3-9$, $q = 91-87$ gültigen Interpolationsformel

$$[\alpha]_D^{20} = + 212.52 - 0.5777 q$$

entsprechend; bei geringeren Concentrationen stellte sich jedoch ein mit der Verdünnung fortschreitender, ziemlich starker Abfall der Drehungcurve ein, sodass beispielsweise bei $p = 0.058$ die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ bis auf 143.7° hinabging. Zahlen und Näheres hierüber siehe a. a. O.

Diesen Beobachtungen wurden einige Drehungsmessungen für Licht verschiedener Wellenlänge angeschlossen. Es sollte hierdurch entschieden werden, ob etwa Mandelsäure, analog den hydroxylierten Fettsäuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure, in wässriger Lösung Anomalien in der Rotationsdispersion aufweise. Die Beobachtungen sind mit einem Lippich'schen Halbschattenapparat unter Verwendung von Landolt'schen Strahlenfiltern angeführt.

No.	In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th. Säure p	D_{40}^{20}	Roth	Na-Licht	Grün	Hellblau	Dunkelblau
			$\lambda = 666$	$\lambda = 589$	$\lambda = 533$	$\lambda = 489$	$\lambda = 448$
			$[\alpha]$	$[\alpha]$	$[\alpha]$	$[\alpha]$	$[\alpha]$
1	4.791	1.00988	117.6	157.7	203.3	255.3	318.7
2	3.399	1.00639	117.0	156.7	200.7	253.0	315.5
3	1.523	1.00198	115.7	154.4	198.8	250.7	311.9
4	0.587	0.99865	113.5	153.0	195.2	246.9	309.1
5	0.293	0.99893	110.8	149.5	195.6	242.8	304.2

Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass die Rotationsdispersion normal, dabei aber ziemlich stark ist. Der Dispersionscoefficient $\frac{[\alpha]_{\text{blau}}}{[\alpha]_{\text{roth}}}$ beträgt im Mittel 2.72, während er sich für das gleiche Wellenlängenintervall für Rohrzuckerlösungen zu 2.33, für Santoninchloroformlösungen zu 2.96 berechnet.

Endlich konnte eine weitere Frage beantwortet werden. Der Schmelzpunkt der inactiven, synthetischen Mandelsäure liegt beträchtlich niedriger, als der ihrer activen Componenten (118° bzw. 134°), es ist demnach unsicher, ob die synthetische Verbindung wirklich einen Racemkörper darstellt oder nur ein Gemisch, ein Conglomerat von *d*- und *l*-Säure. Zur Entscheidung dieser Frage wurde einerseits der Schmelzpunkt einiger Gemische von inactiver Säure und *d*-Säure festgestellt, andererseits die Löslichkeiten der reinen Säuren für sich und im Gemisch.

	Inactive Mandel- säure	d-Mandel- säure	90.2 pCt. inactive 9.8 » d-	Säure	78.4 pCt. inactive 21.6 » d-	Säure
Schmelz- punkt	118.1°	133.8°	116.2°		114.4°	

Die Schmelzpunkte sind im Capillarröhrchen genommen, die Thermometerangaben vollständig corrigirt.

Die Löslichkeiten wurden bestimmt mittels der von Meyerhoffer und Saunders ¹⁾ angegebenen Rührvorrichtungen und Pipetten in einem durch einen Ostwald'schen Chlorcalciumregulator auf constanter Temperatur erhaltenen Wasserbad. Die Menge der gelösten Substanz ergab sich durch Eintrocknen eines aliquoten Theils der abgezogenen Lösung zum constanten Gewicht, controllirt durch Titration mit Normallauge.

Es bedeutet hier und im Folgenden:

t die in 100 g der entstandenen Lösung enthaltenen Gramme,

S die von 100 g Wasser gelösten Gramme,

S_M die von 100 Mol. Wasser gelösten Moleküle

der festen Substanz.

No.	t	Inactive Mandelsäure			No.	d-Mandelsäure		
		P	S	S _M		P	S	S _M
1	24.2°	17.25	20.85	2.468	4	9.77	10.82	1.281
2*	25.8	19.72	24.56	2.910				
3	42.4	58.19	139.15	16.470	5	27.28	37.52	4.442

Gemisch von inactiver und d-Mandelsäure.

No.	t	P	S	S _M
6	25.3°	23.19	30.19	3.57

Die Zahlen unter 2° sind, zum Vergleich mit Lösung 6, aus 1 und 3 unter Zugrundelegung der P-Werthe linear interpolirt. Dies Verfahren erscheint zulässig bei dem (im Gegensatz zu den S-Werthen) geradlinigen Gange der P-Werthe und der Kleinheit des in Frage kommenden Temperaturintervalla. — Das Gemisch besitzt danach eine gegenüber der inactiven Säure gesteigerte Löslichkeit; zugleich drehte aber auch seine Lösung stark nach rechts. Aus dem gemessenen Drehungswinkel und der bekannten Drehungcurve der Mandelsäure

¹⁾ Meyerhoffer und Saunders, Zeitschr. phys. Chem. 28, 464 [1899]

(siehe oben), für diesen Zweck durch besonders, unter fast gleichen Concentrationsverhältnissen angestellte Versuche controllirt, ergab sich der Gehalt an *d*-Mandelsäure und danach als nähere Zusammensetzung der Lösung 6:

No.	t	P	S	S _M
6a	25.8°	14.08 <i>r</i> - 9.16 <i>d</i> - } Säure	20.11 <i>r</i> - 10.08 <i>d</i> - } Säure	2.38 <i>r</i> - 1.19 <i>d</i> - } Säure

Bei diesem optischen Verfahren ist natürlich vorausgesetzt, dass die Drehung der *d*-Mandelsäure durch einen Zusatz von inactiver Säure nicht geändert werde. In aller Strenge ist dies nach den Erfahrungen der Polarimetrie nicht zu erwarten; ein besonderer Versuch musste über die Höhe der Aenderung in diesem speciellen Falle Anhalt geben.

Es fand sich:

Gehalt in 100 cem	1.545 <i>d</i> -Säure	1.545 g <i>d</i> -Säure + 8 g inactiver Säure
Ablenkungswinkel	4.75°	4.80°

Die Drehungsänderung ist hiernach nicht sehr bedeutend, ca. 1 pCt. des Werthes; etwa um diesen Betrag wären die in 6a für den activen Bestandtheil verzeichneten Zahlen zu erniedrigen.

Aus diesen Ergebnissen, der Herabsetzung des Schmelzpunktes der inactiven Säure durch Zusatz von *d*-Säure, der Erhöhung der Löslichkeit der inactiven Säure im Gemisch mit activer, endlich der optischen Activität der Lösung des Gemisches folgt mit Bestimmtheit¹⁾, dass die inactive synthetische Mandelsäure bei mittlerer Temperatur eine wirkliche racemische Verbindung darstellt, nicht ein Conglomerat von *d*- und *l*-Säure. Ob freilich nicht bei anderer, höherer oder niedriger Temperatur ein Zerfall eintritt, lässt sich nur durch weitere Verfolgung der Löslichkeitscurven ermitteln. Ich habe jedoch von diesen immerhin mühsamen Bestimmungen Abstand genommen, weil einige unter dem Krystallisationsmikroskop ausgeführte Versuchsreihen keine Aenderung der Krystallform der *r*-Säure mit wechselnder Temperatur erkennen liessen.

Mandelsaures Cinchonin.

Von dem bei der Spaltung der Mandelsäure in der Mutterlauge zurückbleibenden, leichter löslichen, *l*-mandelsauren Cinchonin hat Lewkowitsch nur mit Schwierigkeiten einige Krystalle erlangt. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen Substanz indess schieden sich

¹⁾ Ueber die bekannten, dieser Schlussfolgerung zu Grunde liegenden theoretischen Erwägungen siehe u. A. ausführliche Zusammenstellung bei Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 494 [1899].

in meinen Versuchen bei längerem Stehen bedeutende Mengen dieser Verbindung in gelblich gefärbten, derben, bis 1.5 cm grossen Krystallen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein waren.

Die Drehung der beiden Cinchoninsalze, gelöst in Hesse'scher Flüssigkeit (1 Vol. Alkohol, 2 Vol. Chloroform) betrug:

	Gramme in 100ccm Lösung	n_D für 2 dcm	$[\alpha]_D^{20}$
<i>d</i> -mandelsaures Cinchonin	2.430	7.43	+ 153.4
<i>l</i> -mandelsaures Cinchonin	2.335	4.30	+ 92.1

Das *l*-mandelsaure Cinchonin zeigt, im Gegensatz zum *d*-Salze, von welchem trotz mannigfacher Versuche messbare Krystalle nicht zu erlangen waren, wohl entwickelte Flächen. Eine Untersuchung der Krystalle hat Hr. Conrad Täuber im mineralogischen Institut der Universität Breslau auszuführen die Freundlichkeit gehabt.

Linksmandelsaures Cinchonin.

»Krystalssystem: Rhombisch-hemidrisch. $a:b:c = 0.7123:1:1.8252$.
Beobachtete Formen: (001) oP, (120) ∞ P2, (102) $\frac{1}{2}$ P ∞ , (111) P, (124) $\frac{1}{2}$ P2.

	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
(111):(111)	144° 44'	144° 44'	(124):(111)	117° 49'
(111):(001)	—	*72° 22'	(124):(111)	101° 57'
(111):(111)	78° 10'	78° 5'	(124):(111)	101° 23'
(111):(100)	39° 5'	—	(102):(001)	52° 2'
(111):(111)	—	*112° 52'	(102):(111)	37° 2'
(111):(010)	56° 26'	—	(102):(111)	64° 49'
(124):(124)	96° 14'	96° 20'	(102):(124)	41° 35'
(124):(001)	48° 7'	48° 10'	(102):(124)	94° 13'
(124):(124)	129° 21'	—	(120):(010)	35° 4'
(124):(100)	64° 40.5'	—	(120):(111)	89° 37'
(124):(124)	104° 55'	—	(120):(111)	26° 2'
(124):(010)	52° 27.5'	—	(120):(124)	75° 21'
(124):(111)	29° 23'	29° ca.	(120):(124)	41° 53'
			(120):(102)	63° 4'

Die Krystalle zeigten stets eine typisch-hemidrische Ausbildung, indem sowohl (111) als auch (124) immer nur als linke Sphenoiden ausgebildet waren; (111) bei allen Krystallen herrschend mit gewöhnlich nur untergeordneter Basis, nur einige Krystalle durch grössere Ausdehnung der Basis tafelig. (124) stets nur untergeordnet; (120) und (102) nicht immer und nur mit unvollständigen Flächen beobachtbar. Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis. Ebene der optischen Axen das Brachypinakoid (010), 1. Mittellinie c. Scheinbarer Winkel der optischen Axen in Oel ($n_D = 1.4993$) im Mittel 91° 22'. Wahrer optischer Axenwinkel für Na-Licht $2V \leq 83° 6'$ ($n_D = 1.6172$).c

Ergänzungsweise bestimmte ich dann noch, da die Spaltung der Mandelsäure in letzter Instanz auf den Unterschieden der Löslichkeit der Cinchoninsalze beruht, diese letztere für mehrere Temperaturen. Eine Uebersättigung der Lösung, wozu beide Cinchoninsalze neigen, wurde durch sechstündiges, sehr starkes Schütteln der Probekolben innerhalb eines Wasserbades möglichst ausgeschlossen.

t	d-mandelsaures Cinchonin			l-mandelsaures Cinchonin		
	P	S	S _M	P	S	S _M
2.8°	—	—	—	1.838	1.874	0.0757
4.0°	0.801	0.807	0.0326	—	—	—
21.6°	1.071	1.082	0.0487	2.015	2.052	0.0828
42.4°	2.068	2.112	0.0852	2.561	2.627	0.1060

Die Löslichkeitscurve des d-Salzes steigt rascher an, als die der l-Verbindung, bei höherer Temperatur nähern sich also beide Löslichkeiten. Hierin findet die oben gegebene Spaltungsvorschrift, bei 6–8° auskristallisiren zu lassen, ihre Begründung. Weiteres Abkühlen, bis gegen 0°, erwies sich wieder unvortheilhaft, weil sich dann stärker verunreinigte Abscheidungen, vielleicht eine halbracemische Verbindung, einzustellen pflegten.

Ein Theil der vorstehend beschriebenen Versuche ist ausgeführt in II. chemischen Institut der Universität Berlin.

Bonn, chemisches Institut der Universität.

378. P. Jannasch und A. Rathjen:

Ueber die Einwirkung von Aether und Aluminiumchlorid auf aromatische Verbindungen.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Aethylphenole.

Vor einiger Zeit gelang es dem Einen von uns zusammen mit A. Bartels¹⁾, durch einfaches Erhitzen von Benzol, Aether und Aluminiumchlorid in offenen Gefässen grosse Mengen von Hexaäthylbenzol zu gewinnen. Lässt man unter ähnlichen Reactionsbedingungen²⁾ gewöhnlichen Aether auf Phenol einwirken, so erhält man die äthylirten Phenole und zwar ebenfalls in reichlichen Ausbeuten. —

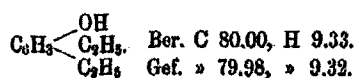
¹⁾ Diese Berichte 81, 1716.

²⁾ Eine genaue Beschreibung der Mengen- und Versuchs-Verhältnisse behalten wir uns für eine demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung vor.

Diäthylphenol.

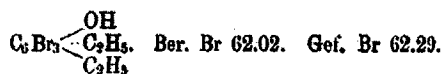
Darstellung. 300 g Phenol und 300 g Aethyläther werden unter Kühlung mit 1200 g AlCl_3 gemischt und in einem grossen, offenen Emailgefäss im Oelbade auf 145° bis zum Eintritt einer lebhaften, sich darnach von selbst fortsetzenden und beendenden Reaction erhitzt. Das Einwirkungsproduct wird durch allmähliches Eintragen in Wasser zersetzt, abgeschieden und direct fractionirt. Die Fractionen mit einem bei $235-245^\circ$ liegenden Siedepunkte erstarren fast vollständig und sind durch Absaugen und Pressen von einer flüssigen isomeren Verbindung zu trennen.

Das reine Diäthylphenol bildet einen schön krystallisirenden Körper vom Schmp. 77° und Sdp. 239° mit charakteristischem Phenolgeruch, in Wasser nur sehr wenig löslich, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Am vortheilhaftesten aus Petroleumäther umkrystallisirbar, woraus man es beim Erkalten in langen, glänzenden und spröden Nadeln erhält, bei langsamer Ausscheidung in grossen, derben Prismen. Das Diäthylphenol löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird von Säuren (auch CO_2) daraus wieder gefällt. Seine Lösungen in alkoholischem Wasser geben keine Färbungen mit Eisenchlorid.



Tribromdiäthylphenol.

1 g Diäthylphenol wird in einem Schälchen mit Eisessig befeuchtet und sodann mit 2 ccm Brom in 1 ccm Eisessig unter Umrühren versetzt. Nach erfolgter Reaction verjagt man überschüssiges Brom und gebildetes Bromwasserstoffgas direct auf dem Wasserbade. Die Reaction verläuft fast quantitativ, sodass ein zweimaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus Eisessig constant bei 128° schmelzende, seidenglänzende Nadeln liefert.

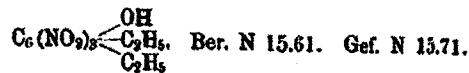


Trinitrodiäthylphenol.

Die Darstellung dieser Verbindung gelingt am besten auf folgende Weise: 1 g Diäthylphenol wird in 15 ccm Eisessig gelöst und darnach unter Eiskühlung langsam mit 6-8 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Lässt man jetzt unter zeitweiligem Umschütteln noch 1 Stunde stehen und mischt schliesslich das Reactionsproduct in einem geräumigen Becherglase mit soviel concentrirter Salpetersäure, dass eben Trübung eintritt, so scheidet sich das Trinitroderivat nach 1-3 Tagen in grossen rhombischen Krystallen aus, welche man vortheilhaft aus

verdünntem Eisessig oder aus Ligroin umkrystallisiren kann. Aus letzterer Flüssigkeit erzielt man bei rascher Ausscheidung gelbgefärbte Blättermassen oder bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels prachtvolle klare Rhomboëder von jeder Grösse, eins der schönsten Präparate, das uns je zu Gesicht gekommen ist.

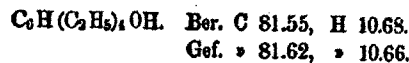
In Wasser ist die Verbindung mit gelber Farbe löslich, aber weniger als Pikrinsäure; in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Sie giebt mit Anilinlösung goldgelbe Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 91°.



Tetraäthylphenol.

Gewinnung. Man verfährt im Uebrigen wie bei der Darstellung des Diäthylphenols, nur dass man entsprechend mehr Aether und AlCl_3 anwenden muss, nämlich auf 1 Mol. Phenol 2 Mol. Aether und 4 Mol. AlCl_3 , also etwa ein Gemisch von 100 g Phenol, 180 g Aether und 550 g AlCl_3 . Ein Ueberschuss von AlCl_3 ist unnöthig.

Behandelt man jetzt die bei 260—280° siedenden Antheile des Einwirkungsproductes mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge, so scheiden sich beim Stehenlassen des Gemisches in der Kälte sehr bald grosse Massen von langen, breiten Nadeln aus, die, gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und destillirt, constant bei 270—271° übergehen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 45°. Sie sind in verdünnter Natronlauge nur wenig löslich, aber viel löslicher in stärkerer Lauge. Die Verbindung ist mit Ausnahme des Wassers in allen anderen, gebräuchlichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und direct nicht daraus umkrystallisirbar, da sie sich stets in öligor Form abscheidet und erst nach völliger Verdunstung der Flüssigkeit wieder erstarrt; auch Gemische von Wasser und Alkohol resp. von Aceton und Wasser versagten hier vollständig. Leitet man aber in ihre alkoholische Lösung eine genügende Menge von trockenem Salzsäuregas, so krystallisirt sie in langen Nadeln.



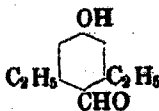
Diäthoxybenzaldehyd

erhält man in sehr guter Ausbeute aus Diäthylphenol mittelst der Gattermann'schen Blausäure-Aldehydsynthese¹⁾. Der Aldehyd siedet nicht unzersetzt, hingegen leicht und sicher im Vacuum bei 16 mm

¹⁾ Diese Berichte 81, 1766.

Druck (Sdp. 192—196°). Der Aldehyd ist in den meisten Lösungsmitteln für das Diäthylphenol durchschnittlich viel schwieriger löslich und sehr vorthellhaft aus kochendem Ligroin umkrystallisierbar, aus welchem er sich in feinen, bei 107° schmelzenden Nadeln ausscheidet. Eine grössere Menge desselben löst man besser in Chloroform, fällt mit Ligroin wieder heraus und löst neuerdings in der Kochhitze, wodurch sehr schöne Krystallisationen erhalten werden. —

Da nach den Beobachtungen von Gattermann die Aldehydbildung bei den Oxyverbindungen nur in Freisein der *p*-Stellung erfolgt, so ist durch die Darstellung eines Aldehyds aus unserem Diäthylphenol zugleich die Constitution des letzteren als eine symmetrische mit grösster Wahrscheinlichkeit gekennzeichnet und deshalb die Formel des erhaltenen Aldehyds die folgende:



Nachschrift.

Anschliessend an unsere Arbeit habe ich mit Hrn. A. Eckert äthylirte Kresole dargestellt. Weiterhin gelang es mir mit Hrn. Rathjen grössere Mengen von Tetraäthylanilin zu erhalten, dessen salzsaures Salz in feinen Nadeln krystallisirt, während das Oxalat perlmutterglänzende Blätter liefert. Endlich sind auch bereits äthylirte Anisidine, Toluidine und Xylidine, zusammen mit Hrn. R. Laudaberg, erhalten worden. Ueber alle diese genannten Verbindungen werden wir baldigst berichten. —

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, welcher ausgedehnten Verwendung unsere neue Aethylirungsmethode fähig ist. Abgesehen von dem rein theoretischen Interesse der betreffenden, so wichtigen Aethyl-derivate erscheint das Verfahren auch praktisch werthvoll, insofern die meisten Ausbeuten sehr reiche waren und sich bei einem weiteren Studium der Reaction noch bedeutend erhöhen dürften.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, im August 1899.

379. Carl Neuberg: Ueber eine Verbindung der Glucuronsäure mit *p*-Bromphenylhydrazin.

[Aus dem chem. Labor. des pathol. Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. August.)

Der sichere Nachweis der Glucuronsäure lässt sich bisher nur durch die mühevoll Reindarstellung ihres Anhydrids, des Glucurons, und Bestimmung ihrer physikalischen Constanten führen¹⁾. Die Verbindungen der Säure mit Phenylhydrazin sind nicht zur Erkennung geeignet, da es nicht gelungen ist, von den verschiedenen möglichen Verbindungsformen, wie Hydrazon, Osazon, Hydrazid, Hydrazonhydrazid, Osazonhydrazid, Hydrazinsalzen und inneren Condensationsproducten etc., eine unter allen Umständen und in reinem Zustand zu gewinnen.

Nach Thierfelder²⁾ erhält man aus Alkalisalzen der Glucuronsäure langsam in ungefähr 25 pCt. Ausbeute eine nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol amorphe Verbindung vom Schmp. 114–115° und der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_5N_2$, die einer Verbindung oder einem Gemisch von Osazon ($C_{18}H_{20}O_5N_4$) und Hydrazinsalz desselben ($C_{24}H_{28}O_5N_4$) zu gleichen Theilen zukommt, während das Glucuronsäureanhydrid keine greifbaren Producte liefert.

Hirschl³⁾ und Geyer⁴⁾ gewannen aus Lösungen der Säure durch Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin Krystalle vom Habitus und den Löslichkeitsverhältnissen des *d*-Glucosazons, die den Schmp. 150° besaßen, und P. Mayer⁵⁾ beobachtete solche vom Schmp 135° und 200–205°.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Salkowski untersuchte ich nun, ob bei Anwendung eines anderen substituirten Hydrazins eine der möglichen Verbindungsformen besonders begünstigt und leicht isolirbar sei. Dieses ist nun in der That bei Benutzung des *p*-Bromphenylhydrazins unter folgenden Bedingungen der Fall.

Fügt man zu 250 cem wässriger Glucuronsäurelösung⁶⁾ mit einem (polarimetrisch bestimmten) Gehalt von etwa 2 g Glucuron eine zuvor

¹⁾ Nach P. Mayer (Berl. klin. Wochenschr. 1899, No. 27 und 28) kann man die Anwesenheit »gepaarter Glucuronsäuren« im Harn daran erkennen, dass seine anfängliche optische Linksdrehung nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Folge der Spaltung in den betreffenden Alkohol und rechtsdrehende freie Glucuronsäure in eine Rechtsdrehung übergeht.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 11, 395.

³⁾ Diese Berichte 24, 579 und Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 381.

⁴⁾ Wiener med. Presse 1889, 1686.

⁵⁾ Berl. klin. Wochenschr. 1899, No. 27 und 28.

⁶⁾ Erhalten nach Tollens und Mann aus Euxanthinsäure, Ann. d. Chem. 290, 155.

zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g salzsaurem *p*-Bromphenylhydrazin und 6 g Natriumacetat, so trübt sich die Flüssigkeit, wird aber beim Erwärmen im Wasserbad wieder klar. Nach 5—10 Minuten beginnt die Ausscheidung hellgelber Nadeln. Man entfernt das Wasserbad und erhält beim Abkühlen eine reichliche Krystallmenge. Man saugt dieselbe ab, erhitzt das klare Filtrat von Neuem im Wasserbad bis zur Krystallabscheidung, lässt erkalten, saugt ab u. s. w. Durch 4—5-malige Wiederholung dieser Operation gelingt es in 2—3 Stunden, fast die gesammte Glucuronsäuremenge als Hydrazinverbindung zu fällen.

Obgleich *p*-Bromphenylhydrazin in ziemlicher Reinheit im Handel erhältlich ist, empfiehlt es sich doch, auf die alte Fischer'sche Vorschrift der Osazonbereitung aus Hydrazinchlorhydrat und Natriumacetat zurückzugehen. Denn so vermeidet man fast vollständig die bei dem käuflichen Präparat und Verwendung freier Essigsäure stets unter gleichzeitiger Rothfärbung der Flüssigkeit eintretende Verharzung, welche die Reinigung der Hydrazinverbindung ausserordentlich erschwert und verlustreich macht.

Die verschiedenen, auf einem Filter gesammelten Niederschläge der Hydrazinverbindung wäscht man an der Saugpumpe (am besten auf einer Porzellannutsche mit grosser Oberfläche) gründlich mit warmem Wasser und dann mit absolutem Alkohol, bis dieser ganz schwach gelbgefärbt abläuft. Hierdurch entfernt man eine anhaftende dunkle Substanz und erhält die Verbindung als leuchtend hellgelbe Krystallmasse, die lichter als Phenylglucosazon ist, aber mit ihm im Aussehen Aehnlichkeit besitzt. Das Rohproduct schmilzt zwischen 200 und 216°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 60-proc. Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 236°. Die Verbindung ist wenig löslich in heissem Wasser, Benzol, Aether, Essigester, absolutem Alkohol und Amylalkohol, unlöslich in Chloroform und in den erwähnten Solventien in der Kälte, ziemlich leicht in heissem Eisessig, aus dem sie durch Wasser als Gallerte gefällt wird, und in 60-proc. Alkohol. Ihre Lösung in Alkohol dreht stark links.

Unter den angegebenen Bedingungen erhält man die beschriebene Verbindung leicht zu 80—85 pCt. der Theorie, selbst bei grösseren Schwankungen in der Concentration der Glucuronsäurelösung. Die abgeschiedenen, hellgelben, langgestreckten Krystallnadeln haben die empirische Zusammensetzung $C_{13}H_{11}O_7N_2Br$.

Ber. C 37.80, H 4.46, N 7.35, Br 21.00.

Gefunden:

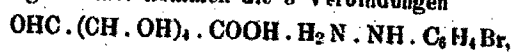
- | | | |
|---------------------|---------------------|----------------|
| 1. Substanz 0.1984. | Gef. CO_2 0.2741, | H_2O 0.0768. |
| 2. » 0.1440. | » CO_2 0.1991, | H_2O 0.0583. |
| 1. Substanz 0.1948. | Gef. Ag Br 0.0956. | |
| 2. » 0.1496. | » » 0.0741. | |

1. Substanz 0.1840 g, N 12.1 cem (20°, 764 mm).
2. " 0.2002 g, N 13.5 cem (23°, 762 mm).

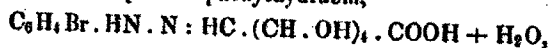
Hieraus folgt:

1. C 37.68, H 4.30, N 7.55, Br 20.89 pCt.
2. " 37.71, " 4.50, " 7.64, " 21.06 "

Für obige Formel kommen die 3 Verbindungen



d. i. glucuronsaures *p*-Bromphenylhydrazin,



d. i. Glucuronsäure-*p*-bromphenylhydrazon und 1 Mol. Wasser, oder $\text{OHC} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$, d. i. Glucuronsäure-*p*-bromphenylhydrazid und 1 Mol. Wasser in Betracht. Welche von diesen dreien vorliegt, hat sich nicht mit Sicherheit entscheiden lassen.

Die Verbindung wird durch Kochen mit Ammoniak oder Baryt wenig verändert, mit concentrirter Schwefelsäure und Ferrichlorid oder Kaliumnitrit giebt sie nicht die Bülow'sche Reaction¹⁾ der Säurehydrazide (Roth- bis Violet-Färbung). Die Integrität der Aldehydgruppe ist nicht unwahrscheinlich. Denn die mit Alkohol befeuchteten Krystalle röthen Fuchsin-schweflige Säure, die nach der Vorschrift von Fayolle und Villiens²⁾ bereitet ist, stark in kurzer Zeit³⁾. Das Reductionsvermögen einer alkoholischen Lösung der Hydrazinverbindung gegen Fehling'sche Lösung ist nach 1 1/2-stündigem Kochen mit 1-proc. Salzsäure gesunken, was auf eine Acetalbildung deuten könnte. Bei längerem Kochen der Verbindung mit salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natriumbicarbonat lässt sich durch Titration mit Jod eine Abnahme des Hydroxylamins⁴⁾ constatiren, doch gelang es nicht, ein Oxim zu isoliren. Ebenso wenig war es möglich, durch Erwärmen der festen Verbindung mit weiteren

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 195.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 11, 691.

³⁾ Weder Phenylglucosazon noch Glucuronsäure-*p*-bromphenylhydrazid zeigen diese Reaction; man darf daher die Röthung der entfärbten Fuchsinlösung nicht auf Kosten des eingeführten Hydrazinrestes setzen.

⁴⁾ Ein Austausch des Hydrazinrestes gegen die Oximgruppe ist hierbei kaum zu befürchten, da gewöhnlich die umgekehrte Reaction eintritt. So wird nach v. Pechmann (diese Berichte 20, 3543) Isonitroso-

acetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$

$\text{HC} : \text{N} \cdot \text{OH}$ durch Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin in

das Osazon des Methylglyoxals oder Acetylcarbinols, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

verwandelt, ebenso geht *l*-Arabinosoxim in *l*-Arabinosazon über. $\text{HC} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

Mengen einer Lösung von essigsaurem *p*-Bromphenylhydrazin ein zweites oder drittes Molekül des Hydrazins einzuführen, da Verharzung eintrat.

Es soll untersucht werden, ob sich allgemein auf die Gewinnung der beschriebenen Verbindung der Nachweis von Glucuronsäureverbindungen im Harn gründen lässt; bemerkt sei, dass Urochloralsäure nach vorausgegangener Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure im Harn die beschriebene Hydrazinverbindung liefert.

380. A. Michaelis und R. Pasternack:
Ueber das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol und dessen Derivate.

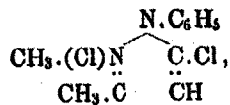
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten A. Michaelis und H. Röhmer¹⁾ eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Antipyrin. Sie zeigten, dass als Hauptproduct bei dieser Reaction ein fester, in Wasser leicht löslicher, gut krystallisirender Körper entsteht, neben geringeren Mengen eines Oeles, dem, einer Chlorbestimmung zu Folge, die Formel eines Phenylmethylchlorpyrazols zuzukommen schien.

Wir haben diese Reaction jetzt eingehend studirt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

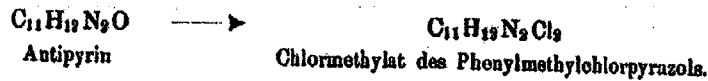
Der feste, als Hauptproduct sich bildende Körper erwies sich als das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols von der Formel



das daneben entstandene Oel als das diesem Chlormethylat zu Grunde liegende Chlorpyrazol, welches aus ersterem unter Abspaltung des gleichfalls nachweisbaren Chlormethyls entstanden war. Die vollständige Analyse dieses Chlorpyrazols ergab, dass in demselben nicht ein Phenylmethylchlorpyrazol (von demselben Kohlenstoffgehalt wie das Antipyrin), sondern ein Phenylmonomethylchlorpyrazol vorlag, völlig identisch mit dem aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon durch Erhitzen mit Phosphoroxchlorid gebildeten Chlorpyrazol.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3193.

Die Einwirkung des Phosphoroxchlorids auf das Antipyrin verläuft also, empirisch betrachtet, einfach so, dass das Sauerstoffatom des Antipyrins durch zwei Atome Chlor ersetzt wird:



Ein kleiner Theil dieses Chlormethylats zerfällt dann nach der Gleichung:



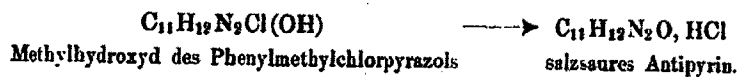
Umgekehrt erhält man durch Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit Jodmethyl ein Jodmethylat, welches durch Behandeln seiner wässrigen Lösung mit Chlorsilber ein Chlormethylat liefert, das mit dem aus Antipyrin und Phosphoroxchlorid erhaltenen völlig identisch ist. Erhitzt man dagegen das genannte Chlorpyrazol mit Jodäthyl, so bildet sich das Jodäthylat des entsprechenden Jodpyrazols, indem unter Bildung von Chloräthyl das im Pyrazolkern gebundene Chlor durch Jod ersetzt wird:



Das Chlormethylat ist ein sehr reactionsfähiger Körper und bildet zahlreiche Derivate, die im experimentellen Theil beschrieben sind. Dampft man die wässrige Lösung desselben mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade ein, so werden die beiden Chloratome wieder durch Sauerstoff ersetzt, indem glatt Antipyrin zurückgebildet wird:



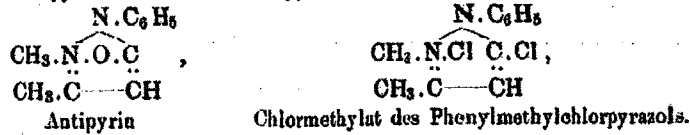
Schüttelt man ferner eine wässrige Lösung des Chlormethylats mit Silberoxyd, so entsteht zunächst eine Lösung des entsprechenden Hydroxyds, da das Filtrat stark alkalisch reagirt und, mit Salzsäure neutralisirt, das Chlormethylat zurückbildet. Dampft man jedoch die Lösung dieses Hydroxydes auf dem Wasserbade ein, so verschwindet allmählich die alkalische Reaction und es hinterbleibt reines salzsaures Antipyrin:



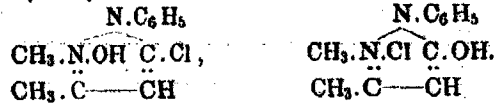
Sucht man sich von diesen, so glatt verlaufenden Umsetzungen durch die Constitutionsformeln der betreffenden Verbindungen Rechenschaft abzulegen, so wird man unwillkürlich auf die schon von Knorr¹⁾ discutirte sogenannte Phenolbetaïnformel des Antipyrins geführt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 27.

Der Zusammenhang des Chlormethylats vom 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol mit dem Antipyrin ist dann unmittelbar einleuchtend:

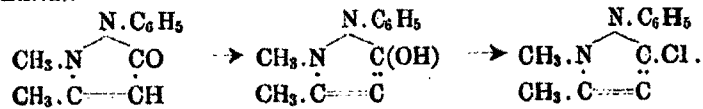


Auch der Uebergang des Methylhydroxydes des Phenylmethylchlorpyrazols in salzsaures Antipyrin ist so leicht verständlich; das Wasserstoffatom des Hydroxydes tritt mit dem in der Nähe stehenden Chloratom zusammen und die gebildete Salzsäure lagert sich umgekehrt wieder an, oder was dasselbe, es findet ein einfacher Austausch des Hydroxyls und des Chloratoms statt:

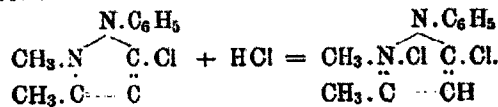


Vergleicht man diese Formel des salzsauren Antipyrins (welche auch von Knorr für wahrscheinlich gehalten wird) mit der des Chlormethylats des Phenylmethylchlorpyrazols, so springt unmittelbar in die Augen, dass dieselben im directen Zusammenhang stehen. Das Chlormethylat ist ein Derivat des salzsauren Antipyrins, in welchem das Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist. Dem entsprechend verhalten sich auch beide Verbindungen ähnlich; eine Lösung des Chlormethylats wird z. B. durch Eisenchlorid roth, durch salpetrige Säure grün gefärbt, wenn auch diese Färbungen weniger intensiv sind, als beim Antipyrin. Ob die physiologischen Wirkungen beider Substanzen analog sind, unterliegt noch der Untersuchung.

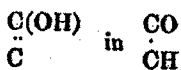
Geht man von der gewöhnlichen Formel des Antipyrins aus, so würde sich der Uebergang in das Chlormethylat etwas complicirter gestalten. Man würde dann wohl am einfachsten annehmen, dass sich zunächst Salzsäure und ein Phenylmethylchlorpyrazol bilde, ebenso wie aus dem Phenylmethylpyrazolon das Phenylmethylchlorpyrazol entsteht:



An dieses Dimethylchlorpyrazol würde sich dann die Salzsäure so anlagern, dass das Chloratom an die Stelle 2 zum Stickstoff und das Wasserstoffatom an die Stelle 4 zum Kohlenstoff träte:



Bei der Einwirkung von Alkali auf das Chlormethylat würde die angelagerte Salzsäure wieder abgespalten und das Chloratom, das am Kohlenstoff (5) gebunden ist, durch Hydroxyl ersetzt werden, worauf durch (die leicht erfolgende) Umlagerung von



Antipyrin entstehen kann.

Wenn man so die von uns aufgefundenen Umsetzungen auch von der gewöhnlichen Formel des Antipyrins aus erklären kann, so lässt sich doch nicht leugnen, dass diese Umsetzungen auf Grundlage der sogenannten Phenolbetaïnformel¹⁾ leichter verständlich sind, ebenso wie diese Formel auch die Bildungswiese des Antipyrins aus Phenylmethylpyrazolon sowie das Verhalten des ersteren gegen Jodalkyle besser erklärt²⁾. Knorr³⁾ nimmt zur Erklärung der letztgenannten Reactionen bekanntlich an, dass unter einer grösseren Zahl von Antipyrinmolekülen, die sich in der Lösung oder in der geschmolzenen Substanz befinden, immer einzelne vorhanden sind, welche vom normalen Zustande abweichende Valenzverhältnisse besitzen und ein anderes Verhalten, z. B. gemäss der Phenolbetaïnformel, bedingen. Die gewöhnliche Formel des Antipyrins würde sich danach zu der Phenolbetaïnformel etwa so verhalten, wie die Ketofornel des Acetessigesters zu der Enolformel.

Schliesslich möchten wir noch auf eine gewisse Analogie im Verhalten des Phenylmethylchlorpyrazols mit α -Chlorchinolin hinweisen. Nach den Untersuchungen von W. Roser⁴⁾ tauscht dies z. B. beim Erhitzen mit Jodmethyl oder Jodäthyl Chlor gegen Jod aus, indem die Jodalkylate des α -Jodchinolins entstehen; ganz ähnlich aber verhält sich wie angegeben das Phenylmethylchlorpyrazol gegen Jodäthyl (hier nicht gegen Jodmethyl). Das Jodmethylat des α -Jodchinolins bildet

¹⁾ Knorr (Ann. d. Chem. 293, 27) hat bekanntlich diese Formel verworfen, weil eine als Phenolbetaïn sicher nachgewiesene Verbindung, die aus dem α -Oxyphenyltrimethylammoniumhydroxyd von Griess durch Erhitzen bzw. Wasseraustritt entsteht, sich anders verhält als das Antipyrin. Uns scheint dieser Beweis aber nicht völlig überzeugend, weil einerseits im Antipyrin die .O.C-Gruppe (durch den Kohlenstoff) nicht nur an Kohlenstoff, wie in dem Griess'schen Betaïn, sondern auf der einen Seite an Kohlenstoff, auf der anderen an .N.C₆H₅ gebunden ist und andererseits das Sauerstoffatom nicht allein einen betaïnaähnlichen Ring, sondern auch einen Isoxazolring schliesst.

²⁾ Vergl. H. Wahl, diese Berichte 32, 1988, Anmerk. 2.

³⁾ Ann. d. Chem. 293, 40.

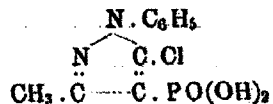
⁴⁾ Ann. d. Chem. 282, 373.

ferner mit Natronlauge ebenso Methylchinolon, wie das Chlormethylat des Chlorpyrazols Antipyrin.



Hier findet der Uebergang in die Sauerstoffverbindung auch schon durch Wasser oder Alkalicarbonat statt, während er bei den Halogenmethylaten des Phenylmethylchlorpyrazols nur durch freies Alkali erfolgt.

Erhitzt man Antipyrin mit Phosphoroxychlorid auf 180—200°, so entsteht neben dem beschriebenen Chlormethylat noch eine phosphorhaltige Verbindung, welche bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser die Ausscheidung einer schwer löslichen Phosphinsäure,

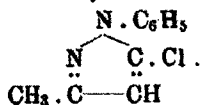


bewirkt. Dieselbe wird auch durch Erhitzen von Phenylmethylchlorpyrazol mit Phosphoroxychlorid (und Behandeln mit Wasser) erhalten.

Durch Einwirkung von Brom auf das Phenylmethylchlorpyrazol entsteht die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{Cl}$, Br_2 , die also ein Atom Brom substituiert und 2 Atome Brom addirt enthält. Beim Behandeln mit Natronlauge wird das angelagerte Brom weggenommen, und es hinterbleibt die Monobromverbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{Cl}$. Die entsprechende Chlorverbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{Cl}$, wird durch Einleiten von Chlor in das Chlorpyrazol erhalten, ist dann aber leicht verunreinigt mit dem (ebenfalls von uns isolirten) Trichlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Rein erhält man die Monochlorverbindung leicht durch Erhitzen des Phenylmethylchlorpyrazols mit 1 Mol.-Gew. PCl_5 im zugeschmolzenen Rohr. Diese Halogensubstitutionsproducte sind noch schwache Basen. Sie lösen sich in concentrirter Salzsäure und verbinden sich mit Jodmethyl, jedoch so, dass ein Atom Chlor gegen Jod ersetzt wird.

Experimenteller Theil.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



Diese Verbindung wird am besten durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon mit 1½ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid auf 150—160°, ganz wie früher von Michaelis und Röhmer¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 31, 2907.

angegeben, dargestellt. Man erhält etwa so viel Chlorpyrazol, wie man Phenylmethylpyrazolon anwandte. Statt des Phosphoroxchlorides kann man auch mit fast derselben Ausbeute Phosphortrichlorid¹⁾ benutzen. In diesem Fall bildet sich nebenbei eine reichliche Menge amorphen, hellrothen Phosphors¹⁾, von dem sich das Chlorpyrazol durch Filtration der ätherischen Lösung leicht trennen lässt.

Das so erhaltene Phenylmethylchlorpyrazol bildet eine dickliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt siedet und zwar constant bei 261°. Unter 20 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 148°, unter 10 mm Druck bei 134°. Auch mit Wasserdämpfen ist die Verbindung leicht flüchtig. Spec. Gewicht 1.1999 bei 18°.

Mit diesem Chlorpyrazol völlig identisch ist das durch Erhitzen von Antipyrin mit Phosphoroxchlorid, wie weiter unten beschrieben, erhaltene Oel. Die vollständige Analyse der sorgfältig getrockneten und gereinigten Substanz ergab, dass in derselben ein Phenylmonomethylchlorpyrazol und nicht, wie zuerst angenommen²⁾, ein Phenyl-dimethylchlorpyrazol vorlag:

0.2078 g Sbst.: 0.1542 g AgCl.

0.2235 g Sbst.: 0.1650 g AgCl.

0.2730 g Sbst.: 32.7 ccm N (14.5°, 772.5 mm).

0.8097 g Sbst.: 38.4 ccm N (13°, 754 mm).

0.2215 g Sbst.: 0.5040 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

0.1885 g Sbst.: 0.4800 g CO₂, 0.0826 g H₂O.

C₁₀H₉N₂Cl. Ber. Cl 18.44, N 14.54, C 62.33, H 4.67.

Gef. » 18.42, 18.33, » 14.26, 14.54, » 62.05, 62.29, » 5.04, 4.87.

Das Phenylmethylchlorpyrazol ist eine schwache Base; es löst sich in mässig concentrirter Salzsäure, wird aber durch viel Wasser völlig wieder abgeschieden. Leitet man in eine ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas, so scheidet sich

das salzsaure Salz, C₁₀H₉N₂Cl, HCl,

in weissen Nadeln aus, die, mit Aether gewaschen und auf einer Thonplatte im Exsiccator getrocknet, analysenrein sind.

0.2791 g Sbst.: 0.1768 g AgCl.

C₁₀H₁₀N₂Cl₂. Ber. für 1 Cl 15.50. Gef. Cl 15.72.

Das Salz ist äusserst hygroskopisch und zerfliesst an der Luft sofort unter Bildung von wässriger Salzsäure und Chlorpyrazol. Es schmilzt bei etwa 87—88°.

¹⁾ Es entsteht bei dieser Reaction zuerst phosphorige Säure, die sich dann mit dem überschüssigen Phosphortrichlorid umsetzt. Hierbei würde bei niedriger Temperatur Phosphoroxyd, P₄O, entstehen, das aber bei der hohen Temperatur von 150° unter Abgabe von Sauerstoff an Phosphortrichlorid (wenigstens grösstentheils) in amorphen Phosphor übergeht.

²⁾ Michaelis und Röhmer, diese Berichte 31, 3194.

Versetzt man eine Lösung des Chlorpyrazols in concentrirter Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid, so scheidet sich sofort ein röthlich-gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der mit Salzsäure gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurde. Derselbe ergab sich als das



Es bildet breite Blättchen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei 174° schmelzen.

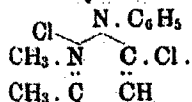
0.2211 g Sbst.: 0.0512 g Pt.

0.7792 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100° 0.0384 g H₂O.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{PtCl}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Pt 23.36, H₂O 4.56.

Gef. » 23.15, » 4.79.

Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols,



Wie schon im theoretischen Theil angegeben, ist dies Salz das wesentlichste Reactionsproduct von Phosphoroxychlorid und Antipyrin. Zu seiner Darstellung verfährt man am besten in folgender Weise: Je 10 g Antipyrin (1 Mol.) werden mit 12 g Phosphoroxychlorid (1½ Mol.) im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein mit grün gesäumter Flamme brennbares Gas, das im Eudiometer aufgefangen, sich als Chlormethyl ergab. Der Rohrinhalt wurde in Wasser gegossen, nach Zersetzung des überschüssigen Oxychlorides das abgeschiedene Oel bezw. Phenylmethylchlorpyrazol mit Aether ausgeschüttelt und die saure wässrige Flüssigkeit mit Sodalösung im Ueberschuss versetzt. Nach dem Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol vom Filtrat abdestillirt und der ganz zur Trockne verdampfte Rückstand wiederum mit absolutem Alkohol ausgezogen, um Spuren von anorganischen Salzen zu beseitigen. Die nach dem Entfernen des Alkohols zurückbleibende weisse Salzmasse stellt das Chlormethylat verbunden mit 1 Mol. Krystallwasser dar und ist für die meisten Zwecke rein genug. Um die Verbindung ganz rein und besser krystallisirt zu erhalten, wird die alkoholische Lösung mit viel trockenem Aether versetzt. Es scheidet sich dann eine flockige krystallinische Masse oder ein Oel aus, die aber beide beim Stehen in grosse, derbe Krystalle übergehen. Die vollständige Analyse ergab die obige Zusammensetzung:

1.0400 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100° 0.0692 g H₂O.

0.2462 g Sbst.: 0.1335 g AgCl (aus wässriger Lösung gefällt).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H₂O 6.9, (für 1) Cl 13.60.

Gef. » 6.6, » » 13.46.

- 0.1521 g wasserfreie Sbst.: 0.3010 g CO₂, 0.0735 g H₂O.
 0.2119 g wasserfreie Sbst.: 21.2 ccm N (15°, 762 mm).
 0.1750 g wasserfreie Sbst.: 0.2038 g AgCl (Gesamtchlor).
 0.1828 g wasserfreie Sbst.: 0.1066 g AgCl (aus wässriger Lösung gefällt).
 $C_{11}H_{13}N_2Cl_2$. Ber. C 54.32, H 4.94, N 11.52.
 Gef. » 53.97, » 5.36, » 11.75.
 Ber. Cl₁ 14.61, Cl₂ 29.22.
 Gef. » 14.47, » 28.91.

Genau dasselbe Chlormethylat wird erhalten, indem man das Phenylmethylchlorpyrazol durch Erhitzen mit Jodmethyl in das Jodmethylat (s. d.) umwandelt und in diesem durch Erhitzen der wässrigen Lösung mit Chlorsilber das Jod durch Chlor ersetzt.

Das Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols bildet grosse, durchsichtige Krystalle, die an der Luft feucht werden und beim längeren Stehen neben Schwefelsäure im Vacuum verwittern. Es schmilzt wasserhaltig bei 116—117°, wasserfrei bei 224°. Erhitzt man die Verbindung stärker, so zerfällt sie glatt in Chlormethyl und Phenylmethylchlorpyrazol, sodass man dieses auch durch trockne Destillation des Chlormethylats darstellen kann.

In Wasser, Alkohol, Chloroform ist das Chlormethylat leicht, in Aether nicht löslich. Die wässrige Lösung zeigt folgende charakteristische Reactionen ¹⁾.

Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gaben weisse Fällungen (Trübung noch bis 1:2000), Kaliumquecksilberjodid weisse Fällung, Kaliumwismuthjodid orangefarbenen Niederschlag (Trübung in beiden Fällen noch bis zu 1:20000), Kaliumcadmiumjodid weissen Niederschlag (bis 1:2000), Platinchlorid bräunlichgelbe Nadeln (1:200), Goldchlorid gelblich-weisse Nadeln (1:2000), Eisenchlorid schwach röthliche Färbung (1:200), Bromwasser gelb-braunen Niederschlag (1:20000), Jodjodkalium braun-rothen Niederschlag (1:2000), Pikrinsäure gelben Niederschlag (1:200).

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_9N_2.ClCH_3)_2PtCl_6$, wird durch Fällen der wässrigen Lösung des Chlormethylats durch Platinchlorid erhalten und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es bildet gelbröthliche bis gelbbraunliche, schmale Blättchen, die bei 218° schmelzen.

0.1863 g Sbst.: 0.0437 g Pt.

$C_{22}H_{24}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 23.64. Gef. Pt 23.46.

Golddoppelsalz, $(C_{10}H_9N_2.ClCH_3)_2AuCl_4$, wird genau wie das Platindoppelsalz erhalten und bildet sehr schmale, hellgelbe Blättchen. Schmp. 145°.

0.1841 g Sbst.: 0.0666 g Au.

$C_{21}H_{17}N_2AuCl_3$. Ber. Au 35.99. Gef. Au 36.17.

¹⁾ Dieselben wurden von Hr. Prof. Dr. Robert gelegentlich von Thierversuchen mit dem Chlormethylat festgestellt.

Pikrat, $C_{10}H_9N_3(ClCH_3)O \cdot C_6H_5(NO_2)_3$. Das Salz wird aus der wässrigen Lösung des Chlormethylats durch Pikrinsäurelösung sogleich als gelber Niederschlag gefällt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es bildet ziemlich breite, gelbe Blätter und schmilzt bei 146° .
0.1224 g Sbst.: 17.4 ccm (18° , 747 mm).

$C_{17}H_{14}N_6ClO_7$. Ber. N 16.08. Gef. N 16.13.

Quecksilberdoppelsalz, $C_{10}H_9N_3Cl(CH_2Cl)_2, HgCl_2$. Aus concentrirten Lösungen des Chlormethylats fällt Quecksilberchlorid das Doppelsalz harzig, aus verdünnten scheidet sich letzteres langsamer und dann in mitunter schön ausgebildeten, durchsichtigen, derben Krystallen aus. Es schmilzt unscharf bei 98° .

0.2416 g Sbst.: 0.1079 g HgS.

$C_{11}H_{12}N_3HgCl_4$. Ber. Hg 38.91. Gef. Hg 38.49.

Durch Zusatz von Brom zu einer Eisessiglösung des Chlormethylats wird ein Perbromid, durch Zusatz von Jodlösung zu der wässrigen Lösung ein Perjodid gefällt, die bei dem Brom- bzw. Jodmethylat beschrieben sind.

Umwandlungen des Chlormethylats in Antipyrin.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlormethylats mit einem Ueberschuss von 10-procentiger Natronlauge ¹⁾ und verdampft auf dem Wasserbade, so scheidet sich allmählich ein Oel auf der Oberfläche der conc. Lösung ab, das beim Erkalten erstarrt. Der so erhaltene Körper ergab sich nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether und Chloroform oder besser nach Reinigung durch Destillation im luftverdünnten Raum als Antipyrin.

0.1858 g Sbst.: 0.4778 g CO_2 , 0.0984 g H_2O .

0.1526 g Sbst.: 20.3 ccm N (18° , 752 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O$. Ber. C 70.21, H 6.38, N 14.89.

Gef. » 70.13, » 5.88, » 15.20.

Der Schmelzpunkt des von uns erhaltenen Antipyrins lag bei 113° , der Siedepunkt bei etwa 230° unter 20 mm Druck, Zahlen, welche mit dem Schmelz- und Siede-Punkt des reinen Antipyrins hinreichend übereinstimmen. Ebenso zeigte der von uns dargestellte Körper die so charakteristischen Reactionen (Eisenchlorid; salpetrige Säure) sowie die Löslichkeitsverhältnisse des Antipyrins.

Schüttelt man die wässrige Lösung des Chlormethylats mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man leicht ein halogenfreies Filtrat, welches das entsprechende Hydroxyd, $C_{10}H_9N_3(ClCH_3)OH$, enthält. Die Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Salzsäure versetzt das ursprüngliche Chlorid. Verdampft man das Filtrat auf dem Wasser-

¹⁾ Bei Anwendung von conc. Natronlauge bilden sich ölige, dunkle Verunreinigungen und es tritt der intensive Geruch nach Carbylamin auf.

bade, so verschwindet allmählich die alkalische Reaction und es hinterbleibt eine weisse krystallinische Masse, die sich als reines salzsaures Antipyrin ergab. Zum Nachweis, dass in der That Antipyrin gebildet war, wurde das Salz mit Sodalösung eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat verdampft und das hinterbleibende Antipyrin im luftverdünnten Raum destillirt, wobei es bei 230° und 20 mm Druck rein weiss übergang.

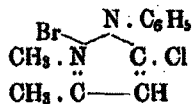
0.1688 g Sbst.: 21.6 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{11}H_{13}N_2O$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.69.

Auch hier zeigte der erhaltene Körper den Schmelzpunkt, die Löslichkeitsverhältnisse und die charakteristischen Reactionen des Antipyrins.

Das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols lässt sich also leicht aus Antipyrin erhalten und ebenso leicht wieder in dieses überführen.

Brommethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols,



Das Brommethylat wird am besten durch 4-stündiges Erhitzen des Phenylmethylchlorpyrazols mit etwas überschüssigem Brommethyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhalten. Der Rohrinhalt besteht nach dem Erkalten aus langen, weissen Nadeln, die, mit Aether gewaschen, nahezu rein sind. Um sie umzukrystallisiren, löst man in wenig absolutem Alkohol und versetzt mit Aether. Die Verbindung scheidet sich dann nach kurzer Zeit fast vollständig und ganz rein aus.

0.2110 g Sbst.: 0.1368 g AgBr (aus wässriger Lösung gefällt).

$C_{11}H_{13}N_2ClBr$. Ber. Br 27.81. Gef. Br 27.66.

Das Brommethylat bildet lange, weisse Nadeln, die bei 256° schmelzen und in Wasser, sowie in Alkohol sehr leicht, in Aether nicht löslich sind.

Ein Perbromid, $C_{11}H_{13}N_2ClBr_3$, wird erhalten, indem man eine Eisessiglösung des Chlormethylats mit gleichfalls in Eisessig gelöstem Brom versetzt. Es scheiden sich alsdann gelbe Krystalle ab, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

0.2814 g Sbst.: 0.3490 g AgBr } aus alkohol. Lösung gefällt.
0.1625 g Sbst.: 0.2085 g AgBr }

$C_{11}H_{13}N_2ClBr_3$. Ber. Br 53.75. Gef. Br 52.94, 53.41.

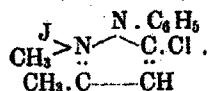
Das Perbromid bildet gelbe, ziemlich breite Blättchen, die bei 136° schmelzen und leicht Brom verlieren. Erhitzt man dieselben so

lange mit Wasser zum Sieden, bis eine farblose Lösung entstanden ist, so hinterbleibt beim Verdunsten das einfache Brommethylat als weisses Salz.

0.1952 g Sbst.: 0.1260 g AgBr.

$C_{11}H_{12}N_2ClBr$. Ber. Br 27.91. Gef. Br 27.54.

Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols,



Erhitzt man das Chlorpyrazol mit etwas Jodmethyl im Ueberschuss 4 Stunden auf 100°, so erhält man das Jodmethylat fast quantitativ. Der feste Rohrinhalt wird mit Aether gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0.2398 g Sbst.: 0.1681 g AgJ.

$C_{11}H_{12}N_2ClJ$. Ber. J 37.84. Gef. J 37.89.

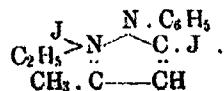
Das Jodmethylat bildet lange, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser und in Alkohol leicht und in Aether nicht löslich sind. Ein Perjodid, $C_{11}H_{12}N_2ClJ_2$, wird erhalten, indem man eine wässrige Lösung des Chlormethylats mit überschüssigem, in wässrigem Jodkalium gelöstem Jod versetzt. Der in reichlicher Menge ausgeschiedene dunkle Niederschlag wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Zur Analyse wurde die Verbindung mit viel wässriger, schwelliger Säure in der Kälte behandelt, sodass eine farblose Lösung erfolgte und diese dann zuerst mit salpetersaurem Silber im Ueberschuss, darauf mit Salpetersäure versetzt.

0.1464 g Sbst.: 0.2045 g AgJ.

$C_{11}H_{12}N_2ClJ_2$. Ber. J 75.30. Gef. J 75.48.

Das Perjodid bildet dunkle, jodähnliche Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer und schmilzt bei 64°. Es ist in Wasser sehr schwer, leichter in heissem Alkohol und in Eisessig löslich und giebt leicht Jod ab.

Jodäthylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazols,



Erhitzt man das Chlorpyrazol mit überschüssigem Jodäthyl 6 Stunden auf 150°, so ist der Rohrinhalt nach dem Erkalten fast völlig fest. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein mit grünesäumter Flamme brennbares Gas, das sich als Chloräthyl ergab. Der feste Körper wurde mit Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Er war dann chlorfrei und enthielt 2 Atome Jod, von denen das eine leicht, das andere schwer ersetzbar war.

0.2868 g Sbst.: 0.1292 g AgJ } durch directe Fällung der
 0.1919 g Sbst.: 0.1032 g AgJ } wässrigen Lösung erhalten.
 0.1478 g Sbst.: 0.1570 g AgJ (durch Erhitzen mit HNO₃ u. AgNO₃ auf 200°).
 0.2313 g Sbst.: 13.8 com N (21°, 747 mm).

C₁₂H₁₄N₂J₂. Ber. J, 28.82, J, 57.63, N 6.38.
 Gef. » 29.27, 29.08, » 57.44, » 6.67.

Das Jodäthylat bildet lange, weisse Nadeln, die bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in kaltem Wasser fast unlöslich, mässig leicht in siedendem Wasser und heissem Alkohol.

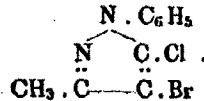
Erhitzt man das Jodäthylat mit Wasser und frisch gefälltem Chlorsilber längere Zeit, so entsteht das Chloräthylat, C₁₀H₉N₂J · C₂H₅Cl, das beim Eindampfen als weisse Salzmasse hinterbleibt, die durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt wird.

0.1577 g Sbst.: 0.0666 g AgCl.

C₁₂H₁₄N₂JCl. Ber. Cl 10.20. Gef. Cl 10.48.

Das Chloräthylat schmilzt bei 222° unter Zersetzung. Erhitzt man es im luftverdünnten Raum, so zerfällt es in Chloräthyl und 1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazol. Dasselbe bildete eine etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die uns jedoch in zu geringer Menge vorlag, um sie in völlig reinem Zustande zu erhalten.

1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol,



Versetzt man eine Lösung des Chlorpyrazols in Petroläther mit Brom im Ueberschuss, so scheidet sich unter Erwärmen ein gelbes Oel aus, das beim Reiben mit einem Glasstab bald erstarrt. Durch Abwaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum erhält man ein gelbes, leicht veränderliches Pulver, das ein Perbromid darstellt:

0.2400 g Sbst.: 0.3954 g AgCl + AgBr.

Gewichtsverlust beim Erhitzen des AgCl + AgBr im Chlorstrom 0.0758 g.

C₁₀H₉N₂ClBr₂. Ber. Br 55.62, Cl 8.23.

Gef. » 56.75, » 7.87.

Das Perbromid lässt sich nicht ohne Verlust an Brom umkristallisiren, sodass man zur Analyse das ausgefällte und ausgewaschene Product anwenden muss; aus diesem Grunde konnten keine genaueren Zahlen erhalten werden. 2 Atome Brom erwiesen sich als sehr lose gebunden, sodass diese direct in alkoholischer Lösung durch Silbernitrat bestimmt werden konnten:

0.1510 g Sbst.: 0.1314 g AgBr.

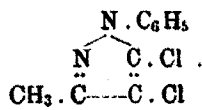
C₁₀H₉N₂ClBr₂. Ber. Br₂ 37.08. Gef. Br₂ 37.12.

Das Perbromid schmilzt bei 99° und ist in heissem Alkohol, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung löslich. Behandelt man dasselbe mit heisser Natronlauge, bis das entstandene Oel ganz farblos geworden ist, so werden die beiden angelagerten Atome Brom völlig weg genommen, indem sich das sehr beständige Monobromid bildet, das beim Erkalten zu einer harten, weissen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung wird am besten aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.2441 g Sbst.: 0.2990 g AgCl + AgBr.
 Gewichtsverl. beim Erhitzen der AgCl + AgBr } 0.0400.
 im Chlorstrom }
 $C_{10}H_8N_2Cl$ Br. Ber. Br 29.46, Cl 18.07.
 Gef. » 29.45, » 18.27.

Das Phenylmethylbromochlorpyrazol bildet feine, seidenglänzende, weisse Nadeln, die bei 56° schmelzen. Sie lösen sich noch in concentrirter Salzsäure, werden aber schon durch wenig Wasser völlig ausgefällt.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-dichlorpyrazol,



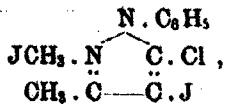
Diese Verbindung wird durch Einleiten von Chlor in das Phenylmethylmonochlorpyrazol erhalten, jedoch immer neben einem entsprechenden Trichlorpyrazol, von dem es nur schwer zu trennen ist. Schneller erhält man es rein, indem man 1 Mol.-Gew. des Monochlorpyrazols mit genau 1 Mol.-Gew. reinem Phosphorpentachlorid 4 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das feste Reactionsproduct wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1569 g Sbst.: 0.1987 g AgCl.
 $C_{10}H_8N_2Cl_2$. Ber. Cl 31.28. Gef. Cl 31.42.

Das 4,5-Dichlorpyrazol bildet weisse Nadeln, die bei 55° schmelzen (also fast gleich mit der entsprechenden Chlorbromverbindung) und sich noch in concentrirter Salzsäure lösen. Mit dieser Verbindung isomer ist das von Michaelis und Röhrmer¹⁾ erhaltene 1-Phenyl-4-methyl-3,5-chlorpyrazol, welches eine unter 16 mm Druck bei etwa 155° siedende, dickliche Flüssigkeit darstellt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3014.

Durch vierstündiges Erhitzen des 4,5-Dichlorpyrazols mit überschüssigem Jodmethyl auf 100—120° entsteht das Jodmethylat eines 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-jodpyrazols,

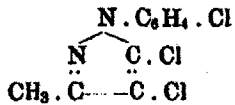


sodass also gleichzeitig ein Atom Chlor durch Jod ersetzt wird. Dasselbe krystallisiert aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln, die bei 229° unter Zersetzung schmelzen.

0.1558 g Sbst.: 0.0800 g AgJ (aus wässriger Lösung gefällt).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}_2\text{Cl}$. Ber. J 27.53. Gef. J 27.76.

p-Chlorphenyl-3-methyl-4,5-dichlor-pyrazol,



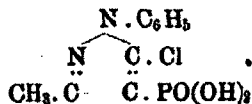
Dieses Trichlorpyrazol bildet sich, wenn man längere Zeit in Chlorpyrazol trocknes Chlorgas einleitet. Unter starker Erwärmung entsteht eine feste, krystallinische Masse, die mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird.

0.1120 g Sbst.: 0.1888g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. Cl 40.72. Gef. Cl 40.71.

Da für das dritte Chloratom kein Platz mehr im Pyrazolring vorhanden ist, so ist dasselbe wohl unzweifelhaft in den aromatischen Rest eingetreten. Das Trichlorpyrazol bildet weisse Nadeln, die bei 130° schmelzen und in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich sind. Die Verbindung hat noch schwach basische Eigenschaften, da sie sich in concentrirter Salzsäure löst.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-4-phosphinsäure,



Ebenso wie man in Stellung 4 das Wasserstoffatom des Phenylmethylchlorpyrazols leicht durch Chlor oder Brom ersetzen kann, lässt sich auch der Phosphinsäurerest einführen. Erhitzt man das Antipyrin mit Phosphoroxchlorid 12 Stunden auf 200°, so scheidet sich beim Eintragen des Rohrinhaltes in Wasser neben Chlorpyrazol allmählich eine feste, krystallisierte Verbindung aus, die sich durch Wegnahme des Chlorpyrazols mit Aether und Filtration der wässrigen

Flüssigkeit leicht isoliren lässt. Sie wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten.

0.1605 g Sbst.: 0.0889 g AgCl.

0.2460 g Sbst.: 0.1004 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{10}H_{10}N_2ClPO_3$. Ber. P 11.37, Cl 13.04.

Gef. » 11.39, » 12.98.

Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, indem man Phenylmethylchlorpyrazol oder dessen Chlormethylat mit Phosphoroxchlorid auf 200° erhitzt, wobei zuerst das Oxychlorphosphin, $C_{10}H_8N_2Cl \cdot POCl_2$, entsteht, das durch Wasser in die Phosphinsäure übergeht.

Die Phosphinsäure bildet derbe, weisse Blättchen, die bei 191° schmelzen und in kaltem Wasser, sowie in Aether schwer, in heissem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Auch in wässrigen Alkalien ist die Säure leicht löslich und wird durch verdünnte Säuren wieder gefällt. Versetzt man die Lösung in der gerade hinreichenden Menge Ammoniak mit Silbernitrat, so fällt ein weisser Niederschlag des Silbersalzes, $C_{10}H_8N_2ClPO(OAg)_2$, aus, der nach dem Auswaschen und Trocknen rein ist.

0.1890 g Sbst.: 0.1100 g AgCl.

$C_{10}H_8N_2ClPO_3Ag_2$. Ber. Ag 44.28. Gef. Ag 43.75.

Das Salz bildet ein weisses, amorph aussehendes Pulver, das in Wasser nicht, in wässrigem Ammoniak leicht löslich ist.

Der Phosphor ist in der Säure ziemlich fest, jedoch lange nicht so fest gebunden, wie in der Methyl- oder Phenyl-Phosphinsäure. Durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung nicht verändert, durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure werden nur geringe Mengen Phosphorsäure abgespalten, aber durch Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure auf 150° im zugeschmolzenen Rohr, tritt völlige Spaltung in Chlorpyrazol und Phosphorsäure ein.

Durch Erhitzen der Säure für sich zerfällt sie gerade auf in Chlorpyrazol und Metaphosphorsäure:



Sie verhält sich also beim Erhitzen genau so wie die Phenylphosphinsäure.

Rostock, August 1899.

381. **Zd. H. Skraup: Notizen über Cellulose und Stärke.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 14. August.)

Von Franchimont sind vor längerer Zeit Acetyl-derivate der Cellulose beschrieben worden, welche er durch Einwirkung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure erhalten hat. Unter diesen ist eine krystallisirt, von der Zusammensetzung einer elffach acetylrten Triglykose und vom Schmelzpunkt 213° beschrieben.

Da über diese Verbindungen seither Weiteres nicht mitgetheilt worden ist, hat Hr. Hamburger ihr Studium wieder aufgenommen und Dr. Pregl die Stärke (aus Kartoffeln) in derselben Richtung untersucht.

Es hat sich allgemein herausgestellt, dass wenn relativ weniger Schwefelsäure genommen und bei niedriger Temperatur acetylrirt wird, Verbindungen von complicirter Zusammensetzung entstehen, als wenn der Schwefelsäurezusatz und die Temperatur erhöht werden. Elementaranalysen und Acetylbestimmungen liefern zwar wenig unterschiedliche Werthe. Doch geht das aus den Löslichkeitsverhältnissen, aus Molekulargewichtsbestimmungen und aus anderen Verhältnissen hervor.

So giebt Stärke bei gelinderer Acetylrirung ein Acetyl-derivat, das mit Alkalien verseift eine Verbindung liefert, welche die wichtigsten Eigenschaften der löslichen Stärke besitzt, u. A. von Jod blau gefärbt wird, Kupferlösung nicht reducirt, nach energischer Acetylrirung aber eine Substanz, die Kupferlösung reducirt und von Jod nicht mehr gefärbt wird.

Bei energischerer Acetylrirung findet demnach eine Zersplitterung, ähnlich wie bei hydrolytischen Processen statt, und diese erfolgt unter Addition von Essigsäureanhydrid. Hierfür spricht u. A. das Verhalten des Rohrzuckers beim Acetylriren mit Anhydrid und Schwefelsäure. Hierbei entsteht nicht etwa Acetylsaccharose, sondern neben nicht krystallisirenden Körpern in beträchtlichen Mengen Pent-acetylglucose vom Schmp. 113° . Es sei nebenbei bemerkt, dass diese aber nur dann zu isoliren war, wenn die Reactionsmasse mit Wasser vermischt wurde, nicht aber, wenn bei der weiteren Verarbeitung Wasserzusatz sorgfältig vermieden war.

Auch bei der energischeren Acetylrirung der Cellulose entsteht eine Verbindung, die aus Cellulose nicht anders, als durch Addition von Anhydrid gebildet sein kann.

Unter ganz bestimmten Verhältnissen erhält man ausschliesslich eine aus Essigester oder Alkohol in schönen, langen Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 228° , die jedenfalls identisch ist mit

jener, die Franchimont als elffach acetylierte Triglykose beschrieben hat. Diese ist nach Molekulargewichtsbestimmung und Analyse eine acetylierte Hexose, die sicherlich fünf, möglicherweise aber sieben Acetylgruppen enthält.

Die Acetylbestimmungen, nach den verschiedensten Methoden ausgeführt, gaben wenig übereinstimmende Resultate, sodass vorläufig unsicher ist, ob das Pentacetylderivat einer gewöhnlichen Hexose, oder das Heptacetylderivat eines siebensäurigen Alkohols vorliegt.

Von Interesse ist aber, dass diese Verbindung sicher kein Glucosederivat ist. Mit Kalilauge verseift, giebt sie eine in Wasser spielend leicht, in Alkohol aber schwer lösliche Substanz, die mit Essigsäure und Phenylhydrazin eine gut krystallisierende Substanz von intensiv orangegelber Farbe liefert, die bei 194° schmilzt und kein Osazon, sondern ein Hydrazon ist. Es ähnelt in den meisten Stücken dem Hydrazon der Mannose. Da Mannose aus verschiedenen »Cellulosearten« durch hydrolytische Prozesse schon erhalten worden ist, wäre es nicht überraschend, wenn auch beim Abbau mit Essigsäureanhydrid Mannose aufgefunden würde. Auffallend ist nur, dass dieses bei reiner Cellulose (Schleicher-Schüll'sche Filter) der Fall ist und Glucoseverbindungen daneben nicht wahrzunehmen waren.

Es sei schliesslich erwähnt, dass auch die bei möglichst schonender Acetylierung entstehenden Verbindungen aus Cellulose und Stärke mehr Acetyl enthalten, als für die üblichen Bruttoformeln sich berechnet.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und auch auf andere Substanzen als Cellulose und Stärke ausgedehnt.

382. M. Nencki: Ueber organische Synthesen mittels Eisenchlorid.

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. August.)

Vor zwei Jahren habe ich im 30. Jahrgang dieser Berichte S. 1766 u. ff. meine ersten Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlicht. Seither habe ich trotz mancher Unterbrechungen durch Arbeiten auf ganz anderen Gebieten die Untersuchungen über Synthesen mittels Eisenchlorid fortgesetzt, und bilden die erhaltenen Resultate den Gegenstand der nachfolgenden Mittheilungen meiner jungen Mitarbeiter, der HHrn. N. Meissel, A. Gurewitsch und L. Rózycki. Mein Hauptinteresse dabei war auf die beiden Fragen gerichtet, erstens nach welchem chemischen Mechanismus die Synthesen mittels Eisenchlorid bewirkt werden, und zweitens aufzuklären, ob und worin ein Unterschied in der Wirkung des Eisenchlorids und des ihm so nahe

stehenden Aluminiumchlorids besteht. Bezüglich der ersten Frage habe ich schon gelegentlich der Darstellung des Benzophenons aus Benzoylchlorid und Benzol mittels Eisenchlorid beobachtet, dass nachdem eine bestimmte Menge des Eisenchlorids in das Gemisch der beiden Substanzen eingetragen war, die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Die mit Ligroin abgewaschenen und zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle waren eisenhaltig und zersetzten sich in Berührung mit Wasser unter Abscheidung öliger Tropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch wurden. Eine genauere, von Hrn. Meissel ausgeführte Untersuchung über die Bildung dieser Krystalle und ihre Zusammensetzung ergab nun Folgendes:

Zu einem Gemisch von 18 g Benzol und 32 g Benzoylchlorid wurde allmählich und in kleinen Portionen trocknes, sublimirtes Eisenchlorid zugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs roth, ohne merkliche Entwicklung von Salzsäure. Nachdem 7 g Eisenchlorid zugesetzt waren, erstarrte sie zu einer gelbbraunen, krystallinischen Masse. Die Krystalle wurden möglichst rasch von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, gut mit Ligroin nachgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und im Vacuum über Aetzkalk und Schwefelsäure getrocknet. Auch bei Anwendung von weniger Eisenchlorid erfolgt die Bildung dieser Krystalle, namentlich wenn die Flüssigkeit abgekühlt wird. Da die Krystalle stark hygroskopisch sind und an der Luft zerfliessen, ist es unbedingt nothwendig, bei ihrer Darstellung alle Feuchtigkeit auszuschliessen.

Die Elementaranalysen von Präparaten verschiedener Darstellung ergaben für diesen Körper folgende Zahlen:

	Gefunden			im Mittel
	I.	II.	III.	
C	40.42,	40.74,	40.85,	40.67.
H	3.08,	3.11,	3.21,	3.13.
Cl	85.45,	86.04,	86.06,	85.85.
Fe	17.02,	16.97,	17.11,	17.08.

Am besten entsprechen die erhaltenen Zahlen der Formel:



Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in Benzol, unlöslich in Ligroin. Nach mehrtägigem Liegen im Exsiccator zersetzt er sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich sofort unter Abscheidung öliger Tropfen, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarren. Diese Krystalle sind, wie eine genauere Untersuchung ergab, ein Gemisch von Benzophenon und Benzoesäure. In der wässrigen Lösung findet sich Eisenchlorid.

Unter Berücksichtigung dieser Spaltungsproducte ist die obige complexe Formel leicht verständlich. Man kann sie nämlich auch

folgenderweise schreiben: $(C_6H_5COCl)_2 \cdot FeCl_3$, $C_6H_5COCl \cdot FeCl_3$. In der That stehen die für diese schwer zu reinigende und leicht sich zersetzende Substanz erhaltenen Zahlen der obigen Formel sehr nahe.

Es wurde im Mittel gefunden:

C 40.67, H 3.13, Cl 35.85, Fe 17.03.

Berechnet für $(C_6H_5COCl)_2 \cdot FeCl_3$

C 39.92, H 2.52, Cl 35.79, Fe 16.93.

Diese Formel erklärt uns auch die Bildung des Benzophenons unter dem Einflusse von Eisenchlorid. In der ersten Phase der Reaction vereinigt sich das Eisenchlorid mit dem Benzoylchlorid zu der Verbindung: $C_6H_5COCl \cdot FeCl_3$. Durch die Molekularvereinigung wird das Chlor des Benzoylchlorids besonders labil, tritt mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs als Salzsäure heraus, und es resultirt die Verbindung des Benzophenons mit Eisenchlorid $= (C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5) FeCl_3$. Der schliesslich entstehende, krystallinisch ausgeschiedene Körper ist ein Doppelsalz der beiden Eisenchloridverbindungen, das durch Wasser in Benzophenon, Benzoësäure und Eisenchlorid zerlegt wird.

Die Entstehung des Benzophenons, respective anderer Ketone, unter dem Einflusse von Eisenchlorid lässt sich demnach folgendermaassen formuliren:

1. $R \cdot COCl + FeCl_3 = R \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$.
2. $R \cdot COCl, FeCl_3 + H \cdot C_6H_5 = R \cdot CO \cdot C_6H_5, FeCl_3 + HCl$.
3. $2R \cdot CO \cdot C_6H_5, FeCl_3 + R \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$
 $= (R \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot FeCl_3)_2 R \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$.

Bekanntlich wurde die richtige Erklärung der Friedel-Crafts'schen Reaction von G. Gustavson gegeben. Durch zahlreiche Untersuchungen dieses Autors, sowie durch die späteren von Hamonet, Combes, Kondakow, Nef, Perrier u. A. ist es sicher festgestellt, dass bei allen organischen Synthesen mittels Metallchloriden in erster Phase der Reaction das Metall-Chlorid resp. -Bromid mit der organischen Substanz eine additionelle Verbindung eingeht, wodurch erst die organische Componente reactionsfähig wird. Das was Gustavson bezüglich der Rolle des Aluminiumchlorids behauptet hat, finden wir auch beim Eisenchlorid bestätigt. Wir sehen auch hier, dass gleich wie Aluminiumchlorid so auch das Eisenchlorid mit der aromatischen Componente eine molekulare Verbindung: $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl, FeCl_3$ bildet, und ebenfalls, dass das Eisenchlorid in Verbindung sowohl mit dem reagirenden Körper wie mit dem Reactionsproduct:



verbleibt.

Auch Hamonet¹⁾ erklärt die Bildung von Keton säureestern aus Fettsäurechloriden durch Bildung solcher Additionsproducte mit Eisenchlorid, und vor Kurzem haben die HHrn. R. S. Morrell und J. M. Crofts²⁾ solche Additionsproducte von Eisenchlorid mit Keton säureestern als rothe, leicht zersetzliche Oele beschrieben.

Bezüglich der zweiten Frage, ob und welche Differenz zwischen der Wirkung des Eisenchlorids und Aluminiumchlorids besteht, möchte ich vorausschicken, dass in den Benzolkern des Phenols par excellence sowie dessen einatomiger Substitutionsproducte mittels Eisenchlorid nur ein Säure- resp. Alkyl-Radical eingeführt werden kann. Die zwei- und drei-atomigen Phenole dagegen bilden stets Disubstitutionsproducte. Dies gilt auch vom Phloroglucin, das nach der von Hrn. A. Hinsberg in meinem Laboratorium angestellten Untersuchung mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid ein Diketon von der Formel: $C_6H_2(COCH_3)_2(OH)_2$ liefert. Da sowohl das Monoketon, $C_6H_3(COCH_3)(OH)_3$, wie das Diketon die gleiche procentische Zusammensetzung haben, so konnte nur durch die Bestimmung des Molekulargewichtes oder die Darstellung von Derivaten des Ketons die richtige Formel ermittelt werden. Hr. Hinsberg hat zunächst aus dem käuflichen Phloroglucin nach dem Verfahren von Skraup³⁾ Phloroglucincarbon säure und daraus reines Phloroglucin bereitet. Dieses Phloroglucin wurde mit dem doppelten Gewicht Eisenchlorid und 4 Äquivalenten Acetylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Nachlassen der Salzsäureentwicklung das resultirende harzige Product zunächst mit viel Wasser abgewaschen, sodann mit heissem Wasser ausgekocht und der Rückstand mit Aether extrahirt. Aus dem ätherischen Auszuge wurden nach Verdunsten des Aethers in geringer Menge weisse Krystallnadeln erhalten, die wahrscheinlich ein Gemenge des Monoacetyl- und des Diacetyl-Esters des C-Diacetophloroglucins sind. Das Molekulargewicht dieser durch Umkrystallisiren gereinigten Krystalle, nach Raoult bestimmt, wurde = 271 gefunden. Die Formel $C_{10}H_9O_3 \cdot C_2H_3O$ verlangt das Molekulargewicht 252, die Formel $C_{10}H_9O_3(C_2H_3O)_2 = 294$. Die Krystalle wurden durch 70-procentige Schwefelsäure verseift, wobei durch Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser das C-Diacetophloroglucin in schwach gelblich gefärbten Nadeln ausfällt. Das Keton wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes in Phenol als Lösungsmittel ergaben folgende Zahlen:

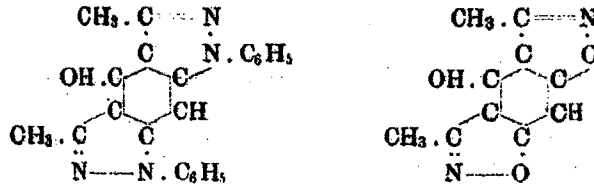
$C_6H_2O_2(CO \cdot CH_3)_2$. Ber. C 57.14, H 4.76. Mol.-Gew. 210.
Gef. > 56.94, > 4.79. > 218.

¹⁾ Bull. Soc. chim. 1893, 576.

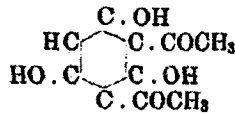
²⁾ Chem. Centralbl. 1898, I, 939.

³⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 724.

C-Diacetophloroglucin reagirt mit je 2 Aequivalenten Phenylhydrazin resp. Hydroxylamin, bildet aber damit nicht ein Hydrazon oder Oxim, sondern, den Analysen und den Eigenschaften dieser Körper zu Folge, ein Pyrazolin- resp. ein Isoazol-Derivat:



Das *C*-Diacetophloroglucin ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nur sehr wenig löslich. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid himbeerroth gefärbt. Bemerkenswerth ist es, dass dieses Keton ein beizenziehender Farbstoff ist. Mit Eisen gebeizte Baumwolle wird dadurch rosaroth gefärbt. Nach der Theorie von Kostanecki sind aromatische Verbindungen dann beizenziehende Farbstoffe, wenn sie ausser der chromogenen Gruppe noch zwei saure Gruppen in der *o*-Stellung enthalten. Da dem *C*-Diacetophloroglucin die Constitution



zukommt, so ergibt sich hieraus, dass auch das Acetyl als saure Gruppe functioniren kann.

Die Ausbeute an *C*-Diacetophloroglucin mittels Eisenchlorid ist eine geringe und beträgt etwa 2—3 pCt. vom Gewichte des angewandten Phloroglucins. Es ist daher interessant, dass nach einer Mittheilung meines verehrten Freundes, Professor Kostanecki in Bern, aus dem Phloroglucintrimethyläther beim Erhitzen mit Chloracetyl und Eisenchlorid in theoretischer Menge der Monoacetophloroglucintrimethyläther, $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot COCH_3$, erhalten wird.

Eine Eigenthümlichkeit bei den Synthesen mittels Eisenchlorid ist die, dass bei der Einwirkung organischer Chlorüre auf Phenole nicht nur der Wasserstoff im Benzolkern, sondern häufig auch der hydroxylische Wasserstoff substituiert wird. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von *tert*-Butylchlorid auf Resorcin der Butyläther des Dibutylresorcins, $C_6H_2(C_4H_9)_2(O C_4H_9)OH$.

Im parallelen, mit $AlCl_3$ angestellten Versuch wurde nur das Dibutylresorcin erhalten. Hervorheben möchte ich noch, dass nur das *tert*-Butylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid mit Phenolen reagirt. Aus normalem und secundärem Butylchlorid konnte ich kein Substitutionsproduct erhalten.

In meiner ersten Mittheilung¹⁾ habe ich angegeben, dass nur halogensubstituirte Verbindungen zu Synthesen mittels Eisenchlorid geeignet sind. Aus Säurehydraten und Phenolen konnte ich keine Oxyketone erhalten, wie dies z. B. aus Eisessig und Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol u. s. w. bei Anwendung von Chlorzink mir seinerzeit gelungen ist. Als ich aber Essigsäureanhydrid mit Resorcin und Eisenchlorid erhitzte, erhielt ich ebenfalls das schon früher beschriebene Resodiacetophenon. Doch war die Ausbeute geringer, als bei Anwendung von Acetylchlorid.

Bei den Synthesen mittels Eisenchlorid haben wir ausser seiner chlorirenden Wirkung, die noch kürzlich von V. Thomas²⁾ studirt wurde, auch noch die oxydirende zu berücksichtigen. So entsteht aus Chloroform und Benzol unter dem Einflusse von Eisenchlorid ausser Triphenylmethan auch Triphenylcarbinol, aus Acetylchlorid und *m*-Xylol ausser Dimethylacetophenon die *o*-*p*-Xylylsäure, aus Butylchlorid und Hydrochinon das Dibutylchinon und nicht das Dibutylhydrochinon.

393. N. Meissel: Synthesen einiger organischer Verbindungen mittels Eisenchlorid.

(Eingegangen am 12. August.)

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche bilden die Fortsetzung der von Nencki und Stöber ausgeführten und im 30. Bande dieser Berichte S. 1768 beschriebenen Untersuchungen.

Die genannten Autoren haben unter Anderem durch Einwirkung von Benzoyl- und Acetyl-Chlorid auf Benzol bei Gegenwart von Eisenchlorid das Benzophenon, resp. Acetophenon erhalten. Ich habe einen ähnlichen Versuch mit *m*-Xylol angestellt und dabei, wie zu erwarten war, Dimethylacetophenon und Dimethylbenzophenon erhalten. Im ersten Versuche wurden 100 g reines, bei 137° siedendes *m*-Xylol und 160 g Acetylchlorid in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 107 g sublimirtem Eisenchlorid allmählich versetzt. Das Eisenchlorid war in einer Glasbirne abgewogen, die mittels eines Kautschukschlauches mit einem kurzen, in den Kolben mündenden Glasrohr verbunden war. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wobei reichlich Salzsäure entweicht. Nach Zusatz des Eisenchlorids erwärmte ich den Kolben

¹⁾ Diese Berichte 30, 1766.

²⁾ Compt. rend. 126, 1211.

noch etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, worauf die syrupöse Flüssigkeit zunächst mit Wasser gewaschen, sodann im Dampfstrom destilliert wurde. Die mit den Wasserdämpfen übergegangene ölige Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter getrennt, über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fractioniert destilliert. Die nach wiederholter Rectification erhaltene, zwischen 227—229° siedende Fraction, eine farblose, ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, spec. Gewicht bei 15° = 1.0121, ergab bei der Verbrennung mit der Formel des Dimethylacetophenons übereinstimmende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{12}O$: 81.08 pCt. C und 8.11 pCt. H. Gef.: 80.76 pCt. C und 8.46 pCt. H, bzw. 80.92 pCt. C und 8.26 pCt. H.

In dem Destillationskolben hinterblieben nach dem Erkalten, ausser etwas harzigem Rückstand, weisse Krystallnadeln, die abfiltrirt, in verdünnter Sodalösung gelöst und mit Salzsäure gefällt wurden. Bei genauerer Untersuchung erwiesen sich die Krystalle als die *o-p*-Xylylsäure, welche schon früher von Kekulé und Hepp¹⁾, Jacobsen²⁾, Ador und Meier³⁾, Frey und Horowitz⁴⁾ und Anderen untersucht wurde. Die Säure schmolz bei 122° und ergab bei der Verbrennung 71.8 pCt. C und 6.71 pCt. H. Die Formel $C_9H_{10}O_2$ verlangt 72.0 pCt. C und 6.66 pCt. H.

Das Dimethylacetophenon wurde aus *m*-Xylol und Acetylchlorid unter der Mitwirkung von $AlCl_3$ zuerst von A. Claus⁵⁾ erhalten und zwar mit einer Ausbeute von über 70 pCt. Da ich bei meiner ersten Darstellung nur ca. 30 pCt. des Ketons erhielt, so habe ich den Versuch wiederholt und, um die Reaction zu mässigen, den Rath von Claus befolgend, Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel angewendet. In einen geräumigen, mit Rückflusskühler und Scheidetrichter versehenen Kolben wurden 100 g Eisenchlorid gebracht und mit einer Schicht von Schwefelkohlenstoff bedeckt. Sodann wurde ein Gemisch von 100 g *m*-Xylol und 75 g Acetylchlorid durch den Scheidetrichter in kleinen Portionen zugesetzt und tüchtig umgeschüttelt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden war alle Flüssigkeit eingetragen.

Man lässt den Kolben noch einige Zeit stehen; dann wird der Kolbeninhalt umgerührt, bis die lebhaft und gleichmässige Salzsäureentwicklung nachgelassen hat. Der Kolbeninhalt wird jetzt in Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel anfangs mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Aether extrahirt. Nach Abdestilliren des Aethers wird der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Sobald der Schwefelkohlenstoff und unverändertes *m*-Xylol abgetrieben sind, wird die Destillation unterbrochen und der Kolbenrückstand ge-

¹⁾ Diese Berichte 7, 1418.

²⁾ Diese Berichte 11, 18.

³⁾ Diese Berichte 12, 1968.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 43, 122.

⁵⁾ Diese Berichte 19, 230.

trocknet und rectificirt. Bei diesem modus procedendi erhielt ich gleich wie Claus mit AlCl_3 75 pCt. des Ketons und keine Xylylsäure.

Auf ganz gleiche Weise erhielt ich aus Benzoylchlorid und *m*-Xylol mittels Eisenchlorid und zwar mit einer Ausbeute von über 70 pCt. das Dimethylbenzophenon als eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei 362° siedet. Bei der Elementaranalyse fand ich darin 85.4 pCt. C und 6.96 pCt. H, bezw. 85.61 pCt. C und 6.92 pCt. H. Die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ verlangt 85.71 pCt. C und 6.66 pCt. H. Auch die beiden von Smith¹⁾ untersuchten Oxime dieses Ketons habe ich rein dargestellt und analysirt. Das von mir erhaltene Dimethylbenzophenon ist identisch mit dem von Elbs²⁾ und Söllscher³⁾. Bezüglich der Bildung dieser Ketone und ihrer Ausbeute verhalten sich daher AlCl_3 und Eisenchlorid gleich.

Auf gleiche Weise, d. h. unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff, erhielt ich aus Cymol (2 Gewichttheile) und Acetylchlorid (1 Gewichtstheil) bei Gegenwart von Eisenchlorid (2 Gewichtstheile) das Cymolacetophenon = $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, als eine schwach gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, spec. Gewicht bei $15^\circ = 0.9715$, Sdp. $240\text{--}242^\circ$. Die alkoholische Lösung dieses Ketons giebt mit Eisenchlorid eine schön rothe Färbung.

Bei der Elementaranalyse habe ich erhalten: 81.49 pCt. C und 9.20 pCt. H, bezw. 81.66 pCt. C und 9.23 pCt. H. Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$: 81.81 pCt. C und 9.09 pCt. H. Die Ausbeute beträgt auch hier über 70 pCt. der theoretischen. Dieses Keton wurde zuerst von A. Claus und H. Cropp⁴⁾ und später von A. Verley⁵⁾ nach einem etwas abgeänderten Verfahren mittels AlCl_3 dargestellt.

Bekanntlich wurde das tertiäre meta-Butyltoluol von Baur⁶⁾ aus Toluol und *tert*-Butylchlorid mittels AlCl_3 erhalten; ausserdem erhielt er als Nebenproducte Butylxylol, Butylbenzol und Dibutylbenzol. Białobrzeski⁷⁾, der im Laboratorium von Prof. Nencki diese Reaction mit Eisenchlorid wiederholte, erhielt nicht das meta-, sondern das tertiäre para-Butyltoluol, das bei energischem Nitriren nicht das Trinitro-, sondern nur das Dinitro-*p*-Butyltoluol lieferte. Białobrzeski erklärt dies nun dadurch, dass in seinem Butyltoluol die para-Stellung besetzt war. Es war nun von Interesse zu erfahren, wie sich das para-Xylol gegen *tert*-Butylchlorid und Eisenchlorid verhalten werde. Zahlreiche Versuche, die ich deshalb angestellt habe, ergaben mir ein ganz negatives Resultat. Bei Zimmertemperatur findet keine Einwirkung statt; bei gelindem und kurz dauerndem Er-

¹⁾ Diese Berichte 24, 4048.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 35, 469.

³⁾ Diese Berichte 15, 1682.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 292.

⁵⁾ Bull. Soc. chim. 1897 (3), 17, 193.

⁶⁾ Diese Berichte 24, 2832 u. 27, 1606.

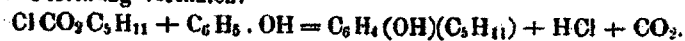
⁷⁾ Diese Berichte 30, 1773.

wärmen erleidet das *p*-Xylol offenbar eine Zersetzung. Die abgechiedene ölige Flüssigkeit hatte beim wiederholten Fractioniren keinen constanten Siedepunkt. Sie destillirte zwischen 175–260° über. Dagegen gelang es mir, in das *tert.*-*p*-Butyltoluol das Acetyl einzuführen. Reines *tert.*-*p*-Butyltoluol reagirt mit Acetylchlorid und Eisenchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur. 5 Gewichtstheile des Kohlenwasserstoffes, 7 Gewichtstheile Acetylchlorid und 5 Gewichtstheile Eisenchlorid wurden unter Umschütteln eine Stunde zusammen stehen gelassen, wobei eine reichliche Entwicklung von Salzsäure stattfand. Nach den üblichen Operationen erhielt ich drei Fractionen, von welchen die erste zwischen 210–225°, die zweite zwischen 225–240° und die dritte zwischen 240–245° überging. Die letzte Fraction war auch die grösste. Sie wurde noch einmal rectificirt und analysirt. Ich erhielt 81.92 pCt. C und 9.57 pCt. H, bezw. 81.97 pCt. C und 9.62 pCt. H. Die Formel $C_{13}H_{18}O$ verlangt 82.10 pCt. C und 9.47 pCt. H. Das Molekulargewicht dieses Ketons, nach Raoult, in Phenol als Lösungsmittel, habe ich = 198 gefunden (ber. = 190).

Das *tert.*-Butylmethylacetophenon ist eine ölige, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem, an Dimethylacetophenon erinnernden Geruch. Sein spec. Gewicht bei 15° war = 0.9541. Unlöslich in Wasser, löslich in den übrigen üblichen Solventien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Nach dem obigen Verfahren habe ich 72 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten. Operirt man mit kleinen Quantitäten des *p*-Butyltoluols — 25 bis 30 g —, so muss die Einwirkung nach 1 Stunde, selbst wenn die Salzsäureentwicklung eine starke ist, unterbrochen werden. Bei Verarbeitung grösserer Mengen ist es zweckmässiger, unter Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu arbeiten.

Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und das Eisenchlorid allmählich eingetragen. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und nach dem Verdunsten des Benzols auf dem Wasserbade im Dampfströme destillirt. Der nicht flüchtige Kolbenrückstand wird in heissem Alkohol gelöst und der Alkohol verdunstet. Der syrupöse Rückstand erstarrt nach einiger Zeit, namentlich beim Röhren mit einem Glasstabe, zu einer weissen, krystallinischen Masse, die vorwiegend aus dem Gemisch der beiden oben genannten Körper besteht. In kaltem Alkohol ist das Triphenylmethan nur wenig löslich; durch Umkrystallisiren des Rohproductes daraus konnte ich leicht die beiden Körper trennen. Der in Alkohol leicht lösliche Körper schmolz bei 156—158° und gab bei der Verbrennung 87.5 pCt. C und 6.43 pCt. H. Die Formel $C(OH)(C_6H_5)_3$ verlangt 87.69 pCt. C und 6.15 pCt. H. Die in Alkohol wenig löslichen Krystalle schmolzen bei 92° und enthielten 93.44 pCt. C und 6.83 pCt. H. Ber. für $CH(C_6H_5)_3$: C 93.44, H 6.56.

Ich untersuchte noch die Einwirkung von Chlorkohlensäureisoamylester auf Phenol bei Gegenwart von Eisenchlorid. In ein Gemisch von 22 g Chlorkohlensäureisoamylester (von Kahlbaum bezogen) und 15 g Phenol wurde Eisenchlorid langsam bei Zimmertemperatur in kleinen Portionen eingetragen, wobei eine nur ganz schwache Entwicklung von Salzsäure stattfand. Hierauf wurde der Kolben während einer Stunde zeitweise auf dem Wasserbade erwärmt und, sobald die Einwirkung heftig zu werden drohte, der Kolben abgekühlt. Das mit Wasser gewaschene Product wurde im Dampfströme destillirt. Die mit den Wasserdämpfen übergegangene ölige Flüssigkeit erstarrte nach einiger Zeit zum grössten Theil krystallinisch. Durch Liegen auf Fliesspapier wurden die Krystalle vom beigemengten Oel befreit, dann aus Ligroin umkrystallisirt. Nach dem Trocknen schmolz die Substanz bei 93—94° und ergab bei der Verbrennung 80.47 pCt. C und 9.83 pCt. H, bezw. 80.41 pCt. C und 9.86 pCt. H, woraus sich die Formel $C_{11}H_{16}O$ berechnet, welche 80.48 pCt. C und 9.75 pCt. H verlangt. Der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach ist also dieser Körper das *p*-Isoamylphenol, das zuerst von Liebmann¹⁾ durch Erhitzen von Phenol und Isoamylalkohol mit Chlorzink auf 180° erhalten wurde. Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen:



Auf gleiche Weise erhielt ich aus Chlorkohlensäureäthylester und Phenol das *p*-Aethylphenol. Die Reaction ist hier sehr heftig und verläuft nicht so glatt, sodass die Ausbeute an reinem *p*-Aethylphenol nur eine geringe war.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1844.

384. A. Gurewitsch: Ueber die Einwirkung des tertiären Butylchlorids auf die zweiatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid.

(Eingegangen am 12. August.)

Anlässlich seiner Untersuchungen über Synthesen mittels Eisenchlorid machte Hr. Prof. Nencki die Beobachtung, dass das tertiäre Butylchlorid bei Zusatz von Eisenchlorid besonders leicht auf Phenole unter Bildung schön krystallisirender, neuer Verbindungen reagirt, während bei Anwendung von normalem oder secundärem Butylchlorid dies nicht der Fall ist. Von Prof. Nencki wurde mir die Untersuchung der aus *tert.*-Butylchlorid und den zweiatomigen Phenolen entstehenden Verbindungen übertragen, welche Untersuchung ich auch auf das Phenol und das *tert.*-Amylchlorid ausgedehnt habe.

Beim Erwärmen von Resorcin mit *tert.*-Butylchlorid und Eisenchlorid entsteht stets, selbst wenn die angewandten Componenten nicht im richtigen Molekularverhältnisse zu einander stehen, der Butyläther des Dibutylresorcins = $C_4H_9(C_4H_9)_2(O C_6H_3)OH$. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, ist es nothwendig, auf 1 Molekül Resorcin 3 Mol. des Butylchlorids anzuwenden. 11 Gewichtstheile Resorcin werden mit 27.5 Gewichtstheilen Butylchlorid in einem mit einem Kühler versehenen Kolben vorgewärmt, der Flüssigkeit in zwei Absätzen 2 Gewichtstheile Eisenchlorid zugesetzt und der Kolben etwa 20 Minuten lang, unter öfterem Umschütteln, auf dem warmen Wasserbade gehalten. Die Einwirkung ist ziemlich heftig, und es entweicht viel Salzsäure. Die dickliche Flüssigkeit wird hierauf in eine Schale mit Wasser ausgegossen, worin sie nach einiger Zeit zu einer röthlich gefärbten Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle werden abfiltrirt, auf Fließpapier getrocknet und aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten der warmen alkoholischen Lösung scheiden sich weisse, schuppenförmige Krystalle ab, die, abfiltrirt und im Vacuum getrocknet, bei der Elementaranalyse 77.66 pCt. C und 10.27 pCt. H ergaben. Die obige Formel verlangt 77.70 pCt. C und 10.79 pCt. H. Der Körper ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Chloroform, leicht löslich in Aether, Ligroin, heissem Benzol und Eisessig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 99°. Aus 11 g Resorcin und 27.5 g Butylchlorid erhielt ich 16 g dieses Productes. Mit 5-procentiger Kalilösung gekocht, löst es sich allmählich darin auf. Beim Uebersättigen der filtrirten Lösung mit Salzsäure fällt daraus in weissen, dem Cholesterin ähnlichen Täfelchen das Dibutylresorcin aus. Die lufttrocknen Krystalle enthalten 2 Mol. Krystallwasser, die sie im Exsiccator über Schwefelsäure leicht verlieren. Für die über Schwefelsäure getrocknete Substanz erhielt ich bei der Elementaranalyse 75.44 pCt. C

und 9.96 pCt. H, bezw. 75.77 pCt. C und 9.77 pCt. H. Die Formel $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ verlangt C 75.67 und 9.90 pCt. H. Das *tert.*-Dibutylresorcin schmilzt bei 116—118°, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Aether, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und warmem Benzol. Durch Umkrystallisiren aus diesem letzteren Lösungsmittel wird es am besten rein und ohne Krystallwasser erhalten. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Durch anderthalbstündiges Erwärmen mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen entwässertem Natriumacetat auf dem Wasserbade habe ich das Diacetat dieses Phenols erhalten. Gefunden in dem über Schwefelsäure getrockneten Präparat 70.72 pCt. C und 8.54 pCt. H. Die Formel $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ verlangt 70.58 pCt. C und 8.50 pCt. H. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 138°. In Wasser ist das Diacetat unlöslich, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Ich versuchte, das Dibutylresorcin zu nitriren, erhielt aber dabei nur das Trinitroresorcin vom Schmelzpunkt 175.5°. Um die äusserst heftige Reaction zu mässigen, werden ganz kleine Quantitäten, je 0.15 g des Dibutylresorcins, in Probirröhrchen in 2 cem conc. Schwefelsäure gelöst, auf 0° abgekühlt und mit je 10 Tropfen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.4 versetzt. Nach 24-stündigem Stehen in der Kälte, wurden die abgeschiedenen Krystalle mit Wasser abgewaschen, über Asbest filtrirt und zur Entfernung des Farbstoffes mit Benzin behandelt. Das Product wurde jetzt in Wasser gelöst und die Lösung langsam verdunstet, wobei sich hellgelbe Krystalle abschieden. Sie wurden abfiltrirt, getrocknet und analysirt und ergaben 29.69 pCt. C, 1.64 pCt. H und 16.76 pCt. N. Die Formel $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3$ verlangt 29.38 pCt. C, 1.22 pCt. H und 17.10 pCt. N.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob aus *tert.*-Butylchlorid und Resorcin unter dem Einflusse von AlCl_3 ebenfalls Dibutylresorcin entstehen würde. Zu dem Zwecke habe ich nach der Vorschrift von R. Escalé¹⁾ frisches AlCl_3 bereitet und gefunden, dass auch durch Einwirkung von AlCl_3 das gleiche Dibutylresorcin entsteht. Um die beste Ausbeute zu erzielen, verfährt man auch hier wie bei der Darstellung mittels Eisenchlorid, d. h. auf 11 Theile Resorcin werden 27.5 Theile *tert.*-Butylchlorid und 2 Theile AlCl_3 verwendet. Die nach Wasserzusatz abgeschiedenen, grünlich gefärbten Krystalle wurden, um den Farbstoff zu entfernen, mit etwas kaltem Benzol gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet, ergab die Substanz bei der Verbrennung 75.2 pCt. C und 9.94 pCt. H. Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OH})_2$: 75.67 pCt. C und 9.90 pCt. H. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 116—118°. Da auch die Krystall-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1314.

form derselben und die Löslichkeit in Benzol des mittels Eisenchlorid und mittels AlCl_3 erhaltenen Dibutylresorcins dieselbe war, so unterliegt es keinem Zweifel, dass in beiden Fällen das gleiche Product erhalten wurde. Die Löslichkeit der beiden Präparate in Benzol bestimmte ich nach der kürzlich publicirten, sehr bequemen Methode von Br. Pawlewski¹⁾. Nach dieser Bestimmung wird bei 23° 1 Theil des mittels Eisenchlorid dargestellten Dibutylresorcins gelöst von 36.97 Theilen Benzol und bei gleicher Temperatur 1 Theil des mittels AlCl_3 dargestellten von 37.11 Theilen Benzol.

Wie zu erwarten war, löste sich das mittels AlCl_3 dargestellte Dibutylresorcin leicht in 5-procentiger Kalilauge auf und wurde durch Salzsäure daraus gefällt. Die an der Luft getrockneten Krystalle verloren über Schwefelsäure 15.64 pCt. an Gewicht. Der für das Krystallwasser nach der Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ berechnete Gewichtsverlust ist = 16.21 pCt.

Der einzige Unterschied in der Wirkung von Eisenchlorid und von AlCl_3 besteht also darin, dass im ersten Falle der Butyläther des Dibutylresorcins, im zweiten direct das Dibutylresorcin erhalten wird.

Auf ähnliche Weise wurde aus dem tertiären Amylchlorid und Resorcin das *tert.*-Diamylresorcin erhalten. Die Reinigung des Körpers ist jedoch ziemlich schwierig, da er leicht verharzt. Am zweckmässigsten werden auf 11g Resorcin 32g Amylchlorid und 3g Eisenchlorid genommen. Nach Zusatz des letzteren wird die Mischung 5 Minuten lang direct auf freiem Feuer erwärmt und alle 15 Secunden für einen Augenblick vom Feuer entfernt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs gelb, sodann rosa und schliesslich kirschroth. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgeschüttelt und durch einen Luftstrom das unveränderte Amylchlorid entfernt. Die harzige Masse wurde in heissem Benzol gelöst und mit Thierkohle geschüttelt. Nach Verdunsten des Benzols unter Zusatz von Wasser hinterblieb ein wachsähnlicher, darauf schwimmender Körper, der sich in starker Essigsäure löste und daraus durch Wasserzusatz in nadelförmigen Krystallen abgeschieden wurde, die, im Vacuum getrocknet, bei der Verbrennung 76.84 pCt. C und 10.54 pCt. H, bzw. 76.50 pCt. C und 10.46 pCt. H ergaben. Ber. für $\text{C}_8\text{H}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{OH})_2$: 76.80 pCt. C und 10.40 pCt. H. Das Diamylresorcin schmilzt bei 67°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heissem Benzol. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. In Alkalien löst es sich auf und wird durch Säuren unverändert gefällt. Mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat giebt es ein krystallinisches Diacetat, das bei 87–88° schmilzt. Gef.: 71.59 pCt. C und 8.99 pCt. H, ber. für $\text{C}_8\text{H}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)_2$: 71.88 pCt. C und 8.98 pCt. H.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1040.

Die Ausbeute an Diamylresorcin ist wegen der umständlichen Reinigung nicht gross. Aus 11 g Resorcin wurden nur 2 g dieser Verbindung erhalten.

Brenzocatechin giebt mit tertiärem Butylchlorid unter dem Einflusse von Eisenchlorid ebenfalls ein Dibutylderivat. 11 g Brenzocatechin wurden unter Erwärmen in 18 g *tert.*-Butylchlorid gelöst und nach dem Erkalten 2.5 g Eisenchlorid hinzugefügt. Die Lösung wurde etwa 6 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach vollendeter Einwirkung in Alkohol aufgenommen und mit Thierkohle gekocht. Aus dem Filtrate wurden durch Wasser braune, nadelförmige Krystalle abgeschieden, die aus Benzol umkrystallisirt wurden. Ich erhielt so goldgelbe Krystalle, die, über Schwefelsäure getrocknet, bei 85–86° schmolzen und bei der Analyse 75.76 pCt. C und 9.76 pCt. H ergaben. Die Formel $C_8H_2(C_4H_9)_2(OH)_2$ verlangt 75.67 pCt. C und 9.90 pCt. H. Der Körper ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Um mich zu überzeugen, dass der Körper nicht ein Dibutyläther des Brenzocatechins ist, habe ich ihn unter Luftausschluss in 5-procentiger alkoholischer Kalilauge gelöst und eine Stunde lang auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrome erhitzt. Hierauf wurde die Lösung, ebenfalls unter Luftausschluss, mit Salzsäure übersättigt, durch Wasserzusatz gefällt und der abgeschiedene Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen, dunkelgelb gefärbten Krystalle schmolzen, über Schwefelsäure getrocknet, wieder bei 85–86° und gaben bei der Verbrennung 75.77 pCt. C und 9.63 pCt. H.

Hydrochinon wird bei dieser Reaction zu Chinon oxydirt und es wurde Dibutylchinon erhalten, obgleich das Gemisch gar nicht erwärmt wurde. Ich liess 11 g Hydrochinon, 18 g *tert.*-Butylchlorid mit 2.5 g Eisenchlorid 10 Minuten bei Zimmertemperatur unter Umschütteln stehen und fällte hierauf mit Wasser. Das abgeschiedene Product wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Ich erhielt 76.50 pCt. C und 9.29 pCt. H. Die Formel $C_6H_2(C_4H_9)_2O_2$ verlangt 76.36 pCt. C und 9.09 pCt. H. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 150–151°. Die Krystalle des Dibutylchinons sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem, ebenso in Eisessig. In Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform sind sie leicht löslich. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Durch vierstündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade wurde daraus ein in hellbraunen Krystallen sich abscheidendes Phenylhydrazon, das bei 212° schmilzt, erhalten. Aus Benzol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, ergab die Substanz 9.18 pCt. N. Ber. für $C_6H_2(C_4H_9)_2(O) : N . NH . C_6H_5$: 9.03 pCt. N.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass aus Phenol und tertiärem Butylchlorid bei Gegenwart von Eisenchlorid in ganz glatter Reaction stets das Monobutylphenol = $C_6H_4(C_4H_9)OH$, selbst wenn Butylchlorid im Ueberschusse vorhanden, entsteht. Dieser schön krystallisirende Körper schmilzt bei 97.5° und ist identisch mit dem zuerst von Liebmann¹⁾ aus Phenol und Iso-Butylalkohol durch Erhitzen mit Chlorzink erhaltenen Butylphenol. Nach einem im hiesigen Laboratorium von Hrn. L. Rózycki angestellten Versuche entsteht in ebenfalls ganz glatter Reaction bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf tertiäres Amylchlorid und Phenol das bei 93° schmelzende *p*-Amylphenol, das ebenfalls mit dem von Liebmann²⁾ aus Gährungsamylalkohol und Phenol mittels Chlorzink dargestellten identisch ist. Dass bei der Liebmann'schen Synthese die Isogruppe in die tertiäre übergeht, darauf haben schon Seńkowski³⁾, sowie Anachütz und Beckerhoff⁴⁾ hingewiesen.

395. L. Rózycki: Ueber das *tert.*-Dibutylpyrogallol.

(Eingegangen am 12. August.)

Nach den im Laboratorium des Hrn. Prof. Nencki ausgeführten Untersuchungen geben die einatomigen Phenole bei den Synthesen mittels Eisenchlorid Monosubstitutionsproducte, die zwei- und dreiatomigen Phenole dagegen Disubstitutionsproducte. Aus Pyrogallol und Phloroglucin wurden die entsprechenden Diacetoketone erhalten. Es war nun von Interesse, zu ermitteln, ob bei der Einwirkung eines Alkylchlorids auf ein dreiatomiges Phenol ebenfalls ein Disubstitutionsproduct oder vielleicht ein Trisubstitutionsproduct entstehen würde. Ich wählte für diesen Versuch das *t*-Butylchlorid, von dessen grosser Reactionsfähigkeit wir uns mehrfach überzeugt haben.

12 g Pyrogallol wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in 37 g *tert.*-Butylchlorid in der Wärme gelöst und mit 2 g Eisenchlorid versetzt. Die Reaction ist eine recht heftige; es entweicht viel Salzsäure, und es ist nothwendig, von Zeit zu Zeit den Kolben vom Wasserbade zu entfernen und tüchtig umzuschütteln. Als nach 35 Minuten eine herausgenommene Probe nach Wasserzusatz krystallinisch erstarrte, wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser ausgegossen und auf 0° abgekühlt. Nach mehrstündigem Stehen erstarrte das Product krystallinisch; es wurde abfiltrirt und gut ausge-

¹⁾ Diese Berichte 14, 1842.

²⁾ Diese Berichte 14, 1844 und 15, 151 und 547.

³⁾ Diese Berichte 24, 2974.

⁴⁾ Diese Berichte 28, 407.

waschen. Die Reinigung des Productes geschieht am besten so, dass die dunkelgefärbten Krystalle in Benzol gelöst werden und die Benzollösung mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt wird. In der wässrigen Schicht bilden sich schon weniger gefärbte Krystalle; sie wurden von der Benzollösung getrennt, die Krystalle abfiltrirt und die Benzollösung von Neuem mit Wasser geschüttelt. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation konnte ein grosser Theil des krystallinischen Productes der Benzollösung entzogen werden. Die erhaltenen, zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle wurden, da sie noch etwas gefärbt waren, noch zweimal aus Ligroin, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Ich erhielt so schneeweisse Krystallnadeln, in Wasser nur sehr wenig löslich, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz zeigten, dass nicht Tri-, sondern Dibutylpyrogallol entstanden war. Ich erhielt 70.11 pCt. C und 9.45 pCt. H, bzw. 70.2 pCt. C und 9.54 pCt. H. Ber. für $C_8H(C_4H_9)_2(OH)_2$ 70.58 pCt. C und 9.24 pCt. H. 1 g des Dibutylpyrogallols wurde in 2 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1 g entwässertem Natriumacetat versetzt. Nach einer halben Minute erwärmte sich die Flüssigkeit stark und erstarrte sofort krystallinisch. Die erhaltenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Der Analyse zu Folge sind alle drei Hydroxylwasserstoffe durch Acetyl ersetzt worden. Gefunden 65.2 pCt. C und 8.1 pCt. H. Ber. für $C_8H(C_4H_9)_2(O.COCH_3)_3$ 65.9 pCt. C und 7.7 pCt. H.

Das Dibutylpyrogallol schmilzt bei 119° , sein Triacetylcster bei 163° .

386. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.
[Vierundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die erschöpfende Bromirung von Isogeraniolen und Jonen.

Die Methode der erschöpfenden Bromirung von Terpenen ist von uns ersonnen worden, um hydroaromatische Kohlenwasserstoffe in aromatische zu verwandeln. Da sich dieselbe beim Limonen und Sylvestren durch Ueberführung in *p*- und *m*-Cymol bewährte, wurde auch versuchsweise ein Terpen in dieser Weise behandelt, welches durch Dehydrirung allein nicht in ein Benzolderivat übergeführt werden kann, weil es bei der Oxydation *gem*-Dimethylbernsteinsäure liefert und daher die *gem*-Dimethylgruppe im Ring enthalten muss.

Dieses Terpen, welches wir wegen seiner Abstammung vom Eucarvon »Euterpen« genannt haben, gab nun trotzdem ein Benzolderivat — das Aethylxylol¹⁾ — und lieferte dadurch den Beweis, dass die Bromirung nicht nur eine Dehydrirung, sondern auch eine Wanderung der Kohlenstoffatome bewirken kann. Es eröffnete sich hierdurch zwar ein weiterer Horizont für die Anwendung der Methode; andererseits wurde es aber nothwendig, neue Versuche an möglichst gut bekannten cyclischen, die *gem*-Dimethylgruppe enthaltenden Gebilden anzustellen, weil es beim Euterpen noch nicht feststand, ob darin ein Sechs- oder ein Sieben-Ring enthalten ist, und man daher im Zweifel bleiben konnte, ob bei der Bromirung aus der *gem*-Dimethylgruppe zwei isolirte Methyl- oder eine Aethyl-Gruppe entstanden sei.

Sehr willkommen war es daher, als Hr. Geh. Rath Tiemann uns gestattete, die beiden von ihm entdeckten Kohlenwasserstoffe Isogeraniolen²⁾ und Jonen³⁾ in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, da namentlich das Isogeraniolen den denkbar einfachsten Fall — einen hydrierten Sechsring mit einer *gem*-Dimethylgruppe — darstellt, während das Jonen ausserdem noch einen zweiten Sechsring enthält. Wir sind übrigens Hrn. Tiemann für diese Erlaubniss um so mehr zu Dank verpflichtet, als er selbst noch über diese beiden Kohlenwasserstoffe zu arbeiten gedenkt und die Disposition über dieselben nicht aus der Hand zu geben wünscht.

Das Resultat der Untersuchung war den Erwartungen entsprechend. Das Isogeraniolen wird in ein Benzol-, das Jonen in ein Naphtalin-Derivat verwandelt. Die *gem*-Dimethylgruppen verwandeln sich in beiden Fällen in zwei getrennte, in Orthostellung befindliche Methylene.

Die experimentelle Bearbeitung wurde sehr durch den Umstand erleichtert, dass mehr als die Hälfte des Bromirungsproductes krystallinisch war, während das Limonen und Sylvestren nur amorphe Substanzen lieferten. Die Krystalle bestehen aus Bromsubstitutionsproducten von Benzol- und Naphtalin-Derivaten, während die amorphen Substanzen aus Limonen und Sylvestren sich wie Bromadditionsproducte verhalten. Da das Euterpen auch zum Theil Krystalle lieferte, wird dieser Unterschied wahrscheinlich auf die Zahl und Natur der Seitenketten zurückzuführen sein.

Von den 4 Bromatomen der ursprünglichen Bromide stehen 3 im Kern und eines in einem Methyl. Das wandernde Methyl wird in beiden Fällen nicht bromirt. Aus diesem auf den ersten Blick auf-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2067.

²⁾ Diese Berichte 26, 2727; Tiemann u. Sammler.

³⁾ Tiemann u. Krüger, diese Berichte 26, 2675; Tiemann, diese Berichte 31, 813.

fallenden Umstände scheint hervorzugehen, dass die Wanderung auf einer vorübergehenden Bildung eines Trimethylenringes beruht, welcher bekanntlich durch Bromwasserstoff leichter, als durch Brom gesprengt wird. Wenn man dann noch annimmt, dass das Brom dabei in den Kern tritt, so erklärt sich das Intactbleiben des wandernden Methyls zur Genüge.

Arbeitsmethoden.

Die Methode der erschöpfenden Bromirung wurde in derselben Weise angewendet, wie früher beschrieben, indem die mit Bromwasserstoff gesättigten Kohlenwasserstoffe mit einem Ueberschuss von Brom versetzt und nach Zufügung von etwas Jod eine Woche im zerstreuten Licht stehen gelassen wurden. In beiden Fällen wurden über 50 pCt. Krystalle erhalten, die mit essigsauerm Silber behandelt wurden. Die durch Verseifung der Acetate erhaltenen gebromten Alkohole können nach zwei Methoden weiter verarbeitet werden, indem die letzteren entweder zur Säure oxydirt und dann entbromt, oder erst entbromt und dann oxydirt werden. Die Verarbeitung der Isogeraniolenderivate machte keine besonderen Schwierigkeiten, während die grosse Unlöslichkeit der Jonenabkömmlinge besondere Kunstgriffe erforderte, die in der Anwendung verschiedener Lösungsmittel, wie Nitrobenzol, Chinolin und Xylol, bestanden. Wenn es hierdurch auch in vielen Fällen möglich war, die gebromten Derivate in gewohnter Weise zu oxydiren, so zeigten doch trotz geeigneter Lösungsmittel einige Körper eine Beständigkeit, welche an die sogenannte »sterische Verhinderung« erinnert. So wird z. B. der gebromte Alkohol aus dem Jonen durch verdünnte Salpetersäure nicht oxydirt, während dies beim Acetat und Aethyläther der Fall ist. Ferner wird das gebromte Aldehyd aus Jonen von Permanganat nicht oxydirt, während verdünnte Salpetersäure ihn mit Leichtigkeit in die entsprechende Säure verwandelt. Beim Isogeraniolen ist dies Verhalten merkwürdiger Weise gerade umgekehrt, indem der gebromte Aldehyd von verdünnter Salpetersäure garnicht angegriffen wird, während Permanganat, wenn er in Lösung ist, ihn schon in der Kälte oxydirt. Man sieht hieraus, dass das Ausbleiben einer Reaction auch unter Umständen erfolgen kann, die eine sterische Verhinderung sehr unwahrscheinlich erscheinen lassen.

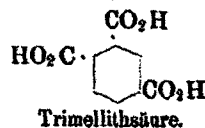
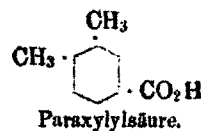
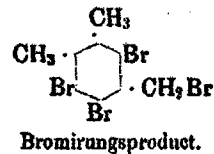
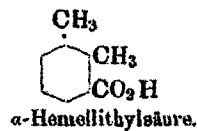
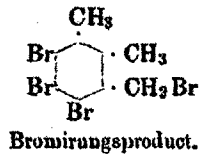
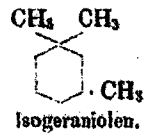
Im Uebrigen ist zu bemerken, dass bei der Entbromung der Naphtalinverbindungen nur Natriumamalgam angewendet werden darf, da Natrium und Alkohol den Naphtalinkern selbst reduciren.

Isogeraniolen.

Das Kohlenstoffskelett dieses Kohlenwasserstoffs besteht nach Tiemann aus einem 1-*gem*-Dimethyl-3-methyl-Sechsring. Bei der Bromirung bilden sich Krystalle, welche ein Gemenge von zwei

isomeren-Tetrabromiden sind, die sich von den zwei Trimethylbenzolen — Hemellithol und Pseudocumol — ableiten. Da eins von den vier Bromatomen in einem Methyl befindlich ist, lassen sich aus den ursprünglichen Bromiden leicht Alkohol, Aldehyd und einbasische Säure darstellen. Die entsprechenden bromfreien Substanzen werden zweckmässig durch Oxydation des entbromten Alkohols gewonnen. Die einbasischen Säuren liefern endlich bei der Oxydation mit Permanganat die entsprechenden dreibasischen Säuren, nämlich die Hemimellith- und Trimellith-Säure.

Tabellarische Zusammenstellung.



Das Isogeraniolen wird daher bei der Bromirung theils in ein Hemellithol-, theils in ein Pseudocumol-Derivat verwandelt. Die erstere Umformung kann nur durch eine Wanderung der einen Methylgruppe in die Orthostellung erklärt werden, das Pseudocumolderivat könnte dagegen auch durch Wanderung in die Parastellung zu Stande kommen. Da indessen beim Jonen eine solche Parawanderung nicht eintritt, ist es sehr wahrscheinlich, dass auch beim Isogeraniolen nur eine Orthowanderung stattfindet, welche nach zwei Richtungen hin vor sich gehen und ein Mal Hemellithol, das andere Mal Pseudocumol liefern kann. Das wandernde Methyl wird, wie ein Blick auf die Formeln lehrt, in keinem Falle bromirt.

Jonen.

Das Jonen wird durch erschöpfende Bromirung, wie nach den Untersuchungen von Tiemann zu erwarten stand, in ein Naphtalin-

derivat verwandelt. Es hat dies zwar nicht direct durch Darstellung des Naphtalins, oder überhaupt irgend eines bekannten Naphtalin-derivates bewiesen werden können, indessen lässt sowohl die Zusammensetzung als auch das Verhalten der verschiedenen, weiter unten zu beschreibenden Derivate auch nicht den geringsten Zweifel über diesen Punkt aufkommen. Die erschöpfende Bromirung erscheint daher als eine Methode, welche nicht allein die Constitution ganzer Körperklassen aufzuklären, sondern auch unsere noch sehr dürftigen Kenntnisse über die Homologen des Naphtalins zu erweitern im Stande ist.

Das Product der Bromirung des Jonens besteht zu $\frac{1}{4}$ aus einer amorphen und zu $\frac{3}{4}$ aus einer krystallisirten Substanz. Letztere liefert bei der Behandlung mit Silberacetat etwas mehr, als die Hälfte eines krystallisirten Acetates, sodass von letzterem etwa 40 pCt. der theoretischen Ausbeute aus dem Jonen gewonnen werden, ein verhältnismässig sehr gutes Resultat. Aus dem amorphen Product bei der letzteren Reaction konnte nichts Fassbares erhalten werden. Zwei Proben von Jonen, von denen die eine aus reinem α - und die andere aus reinem β -Jonen dargestellt waren, verhielten sich ganz gleich.

Das krystallisirte Acetat liess sich mit guter Ausbeute in Alkohol, Aldehyd und Säure verwandeln. Sowohl die Säure als auch der Alkohol werden quantitativ durch Alkohol und Natriumamalgam in der Kälte entbromt. Die entbromte Säure giebt einerseits mit Salzsäure ein Dimethylnaphtalin, andererseits mit Natriumchromat und Eisessig ein dimethylirtes α -Naphtochinon. Letzteres wird schliesslich durch Permanganat zu Trimellithsäure oxydirt. Andererseits kann aus dem Alkohol durch Bromwasserstoff ein dem Benzylbromid entsprechendes Bromid erhalten werden, welches bei der Reduction mit Zinkstaub ein Trimethylnaphtalin giebt, dessen Zusammensetzung sich von der des Jonens nur durch einen Mindergehalt von 4 Wasserstoffatomen unterscheidet.

Aus diesen Reactionen ergibt sich für die Constitution des aus dem Jonen entstehenden Trimethylnaphtalins Folgendes.

1. In dem einen Benzolring des Naphtalins kann nur eine Methylgruppe und zwar in der 6- oder 7-Stellung stehen, weil das Dimethyl- α -naphtochinon bei der Oxydation Trimellithsäure liefert.

2. In dem anderen Benzolring sind 2 Methylgruppen enthalten, weil durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Naphtoësäure ein Dimethylnaphtalin entsteht und durch Oxydation der Säure ein Dimethyl- α -naphtochinon, welches sich durch seine Flüchtigkeit als solches charakterisirt.

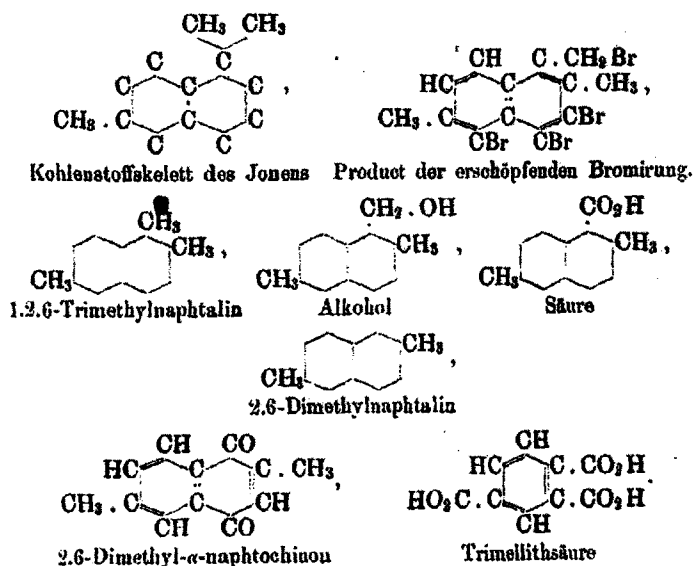
3. Die Carboxylgruppe in der Säure wird bei der Oxydation zu α -Naphtochinon eliminiert. Daraus geht hervor, dass die Säure-

gruppe und somit auch ein Methyl in der 1-Stellung befindlich und die 4-Stellung unbesetzt ist.

4. Da nach Tiemann's Untersuchungen sicher nachgewiesen ist, dass die *gem*-Dimethylgruppe in 1 steht, so kann die Wanderung des einen Methyls nur nach 2 oder 3 erfolgt sein. Eine Wanderung in die Metastellung ist aber theoretisch nicht wahrscheinlich, und wird auch durch das Verhalten des Isogeraniolens nicht annehmbar gemacht. Die beiden Methylgruppen stehen daher in 1 und in 2.

5. Der einzige Punkt, welcher durch diese Untersuchungen keine experimentelle Stütze gefunden, die Frage nämlich, ob das isolierte Methyl im anderen Benzolring in 6 oder 7 steht, wird durch Tiemann's Untersuchungen beantwortet. Dass der Ring ein Sechsering ist, geht aus der Jonirigetricarbonsäure und der Dimethylhomophthal-säure Tiemann's hervor. Die Bildung eines Sechseringes bedingt aber die Stellung der Methylgruppe in 6. Der aus dem Jonen entstehende Kohlenwasserstoff muss daher als 1.2.6-Trimethylnaphthalin bezeichnet werden. Die Stellung der im Naphtalinkern enthaltenen Bromatome ist willkürlich angenommen unter Berücksichtigung der Erfahrung, dass der Benzolring um so leichter bromiert wird, je mehr Seitenketten er enthält.

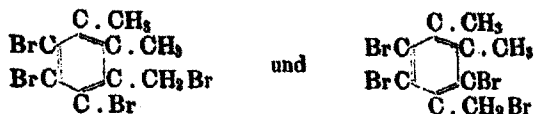
Tabellarische Uebersicht über die durch erschöpfende Bromirung des Jonens erhaltenen Substanzen.



Experimenteller Theil.

I. Umwandlung des Isogeraniols in Trimethylbenzolderivate.

Isogeraniolen vom Sdp. 130—140° wurde zunächst mit der gleichen Menge Eisessig verdünnt und unter Eiskühlung die fünffache Menge Eisessig-Bromwasserstoff hinzugesetzt. Das Gemenge wurde nach 24-stündigem Stehen auf Eis gegossen und das Additionsproduct mit Aether aufgenommen. Das nach dem Waschen, Trocknen und Entfernen des Aethers hinterbleibende Hydrobromid ist ein Oel, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Dasselbe wurde in der früher beschriebenen Weise mit 10 Theilen Brom und $\frac{1}{10}$ Theil Jod behandelt und lieferte nach 10-tägigem Stehen eine teigartige, krystallinische Masse, die durch Verreiben mit Eis und Bisulfit von Brom und durch Behandlung mit Aether von öligen Beimengungen befreit wurde. Die Ausbeute an Krystallen betrug 130 pCt. des Ausgangsmaterials. Aus den weiter unten mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass diese Substanz ein Gemenge von den Tetrabromiden zweier Trimethylbenzole ist, nämlich von:



Dies Gemenge besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und wurde deshalb nicht analysirt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Essigester wurde der Schmp. 137—139° gefunden. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt es in langen, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Chloroform leichter löslichen Nadeln.

Eine Trennung dieser beiden isomeren Bromide wurde nicht versucht und ebensowenig die der daraus dargestellten Derivate: Acetat, Alkohol, entbromter Alkohol und Aldehyd und zwar wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten. Dagegen gelang die Trennung der entsprechenden entbromten Monocarbonsäuren leicht, wodurch rückwärts die Constitution der genannten Derivate vollständig aufgeklärt wurde.

Acetate.

25 g des krystallisirten Bromirungsproductes wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und mit 25 g Silberacetat eine halbe Stunde gekocht. Auf Zusatz von Wasser zu der vom gebildeten Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich ein Gemenge von Nadeln und Blättern ab, welches nach dem Waschen und Trocknen mit alkoholischem Kali verseift wurde.

Alkohole.

Das Gemenge von Alkoholen, welches viel schwerer löslich ist, als die Acetate, hatte den Schmp. 227—228.5°, krystallisirte aus warmem

Essigester in langen Prismen und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_9H_9Br_3O$ stimmen.

0.1861 g Sbst.: 0.1969 g CO_2 , 0.0407 g H_2O .

0.2086 g Sbst.: 0.3167 g AgBr.

$C_9H_9Br_3O$. Ber. C 28.96, H 2.41, Br 64.34.

Gef. » 28.86, » 2.43, » 64.60.

Da die Ueberführung der gebromten Alkohole in gebromte Säuren Schwierigkeiten machte, wurden die ersteren zunächst entbromt und zwar mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Alkohol. Die Reduction erfolgt ziemlich langsam, aber vollständig in 2–3 Tagen, wenn man fortwährend die Flüssigkeit mit der Turbine in Bewegung hält und die Substanz mehrmals isolirt und mit frischem Alkohol und Natriumamalgam weiter behandelt.

Die entbromten Alkohole wurden als ein Oel erhalten, das zunächst durch Schütteln in der Kälte mit der Beckmann'schen Chromsäuremischung in den Aldehyd übergeführt wurde. Der mittels Aether isolirte Aldehyd wurde ohne weitere Reinigung durch Schütteln mit Permanganat in der Kälte in die entsprechenden Säuren verwandelt. Die Säuren wurden mit Dampf übergetrieben, wobei etwa der vierte Theil zurückblieb. Diese nicht flüchtige Säure krystallisirt in Nadeln und besteht wahrscheinlich aus einer durch zu weit gehende Oxydation gebildeten Dicarbonsäure, welche aber nicht mehr untersucht wurde.

Zur Trennung des flüchtigen Säuregemisches eignet sich das Baryumsalz. Als die verdünnte Lösung des Baryumsalzes bis zu einem gewissen Punkt eingedampft war, krystallisirte das Salz der Paraxylylsäure in Blättchen aus. Bei weiterem Eindampfen und Entfernen der Zwischenfractionen wurde schliesslich ein in der Wärme sehr leicht lösliches Salz erhalten, welches durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt werden konnte und bei der Zersetzung reine α -Hemellithylsäure von Jacobsen lieferte.

Paraxylylsäure.

Die Säure wurde beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kurzen Prismen erhalten vom Schmp. 163–165°. Die Salze wurden mit denen einer aus Aethylxylool dargestellten Paraxylylsäure¹⁾ verglichen und zeigten sich vollständig identisch.

0.1646 g Sbst.: 0.4335 g CO_2 , 0.0985 g H_2O .

$C_9H_{10}O_4$. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.83, » 6.66.

Zur weiteren Bestätigung der Constitution der Paraxylylsäure wurde eine Probe der aus Aethylxylool dargestellten Säure mit Per-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2078.

manganat bei Wasserbadtemperatur oxydirt, wobei Trimellithsäure erhalten wurde.

α -Hemellithylsäure.

Zur vollständigen Reinigung des in Wasser leicht löslichen hemellithylsauren Baryums wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol versetzt und letzterer abdestillirt. Wiederholt man den Zusatz von Alkohol und das Abdestilliren desselben mehrmals, so erstarrt die Flüssigkeit schliesslich zu einem Brei von nadel-förmigen Krystallen. Diese lieferten die Hemellithylsäure in reinem Zustand. Die Säure krystallisirt aus concentrirtem Alkohol in glän-zenden Prismen, die in heissem Wasser schwer, wenn auch etwas leichter löslich sind, als Paraxylylsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 144° (Jacobsen¹⁾ 144°). Das Mengenverhältniss zwischen Para-xylylsäure und Hemellithylsäure war ungefähr 1:2. Die Analyse ergab stimmende Zahlen.

0.1551 g Sbat.: 0.4077 g CO_2 , 0.0989 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 72.00, H 6.67.

Gef. » 71.69, » 6.73.

Da Jacobsen die Salze nur oberflächlich beschrieben hat, sei hier noch einiges zur Charakterisirung derselben erwähnt. Sie wurden dargestellt durch Vermischen des neutralen Ammoniumsalzes mit den betreffenden Metallsalzen und Einkochen. Calciumsalz: leicht lösliche Nadeln; Baryumsalz fällt aus concentrirter wässriger Lösung in Form feiner Nadeln aus, wenn man Alkohol zusetzt; Silbersalz bildet haarfeine Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind; Kupfersalz: unlösliches, weisses Pulver; Bleisalz: amorph, in der Hitze leicht löslich.

Hemimellithsäure.

Die α Hemellithylsäure ist unseres Wissens noch nicht zur Hemi-mellithsäure oxydirt worden, dies geschieht aber leicht durch alkalisches Permanganat bei Wasserbadtemperatur. Dabei bildet sich zuerst eine schwerlösliche, aus Wasser in Nadeln krystallisirende Säure, die wahrscheinlich eine Dicarbonsäure ist. Dies giebt ein Mittel an die Hand, um zu sehen, ob die Reaction beendet ist, da die Hemimellith-säure sehr leicht löslich ist. Als die Abscheidung der schwer löslichen Säure nach 9 Stunden nicht mehr beobachtet wurde, extrahirte man in üblicher Weise mit Aether, und benutzte zur Reinigung die ausge-zeichnete, von Graebe²⁾ angegebene Methode der Fällung des sauren Kaliumsalzes mit Chlorkalium. Die daraus abgeschiedene Säure kry-stallisirte aus Wasser in grossen Tafeln, welche Krystallwasser ent-halten. Dieselben schmelzen nach dem Trocknen bei 105° ungefähr

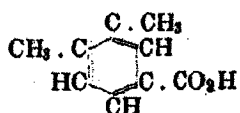
¹⁾ Diese Berichte 19, 2513.

²⁾ Ann. d. Chem. 290, 217.

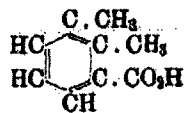
bei 191° unter Gasentwicklung. Nach längerem Erhitzen im Nitrobenzolbad wurde der Schmp. 194 — 196° gefunden, entsprechend den Angaben von Graebe.

Zur Ergänzung der Angaben in der Literatur sei über die Salze noch Folgendes erwähnt. Die sauren Salze, welche beim Vermischen der freien Säurelösung mit Ammoniumchlorid, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Magnesiumsulfat, Silbernitrat entstehen, sind schön krystallisierte, schwer lösliche Verbindungen, namentlich das Calciumsalz. Von den neutralen Salzen bildet das Calciumsalz beim Vermischen des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium beim Eindampfen eine kleistriche, aus haarfeinen Nadeln bestehende Masse, das Kupfersalz zu Büscheln vereinigte Nadeln.

Aus den Formeln der Paraxylyl- und der α -Hemellithyl-Säure,

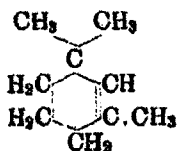


Paraxylylsäure

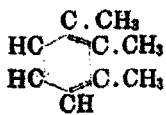
 α -Hemellithylsäure,

ergibt sich die Constitution der zugehörigen Alkohole und damit auch die Eingangs aufgestellten Formeln für die beiden Tetrabromide, aus welchen der krystallisierte Theil des ursprünglichen Einwirkungsproductes von Brom auf Isogeraniolen besteht.

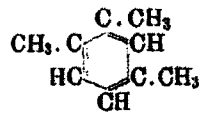
Die Umformung, welche das Isogeraniolen bei der erschöpfenden Bromirung erleidet, wird also durch folgende Formeln der zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe ausgedrückt:



Isogeraniolen



Hemellithol



Pseudocumol.

Es geht daraus hervor, dass das eine Methyl der *gem*-Dimethylgruppe im Isogeraniolen in eine von den beiden möglichen Orthostellungen wandert, um einmal Hemellithol, das andere Mal Pseudocumol zu bilden. In Bezug auf die Bildung des Pseudocumols könnte man auch annehmen, dass die eine Methylgruppe in die Parastellung wandert; da diese Möglichkeit aber beim Hemellithol ausgeschlossen ist, erscheint es wahrscheinlicher, dass die Wanderung immer nur nach der Orthostellung hin erfolgt.

II. Umwandlung des Jonens in Trimethylnaphtalin.

Zu den folgenden Versuchen diente sowohl ein Jonen, welches aus dem käuflichen Gemisch von α - und β -Jonon dargestellt war, als

auch zwei Proben von Jonen, welche von sorgfältig gereinigtem α -Jonon und β -Jonon herstammten. Ein Unterschied im Verhalten konnte nicht beobachtet werden, woraus man den Schluss ziehen kann, dass aus den beiden Modificationen des Jonons dasselbe Jonen gebildet wird. Ganz einheitlich scheint das Jonen übrigens nicht zu sein, da es immer weniger Bromwasserstoff aufnimmt, als einem Molekül entspricht; z. B. nahmen 20 g Jonen 5.4 g Bromwasserstoff auf anstatt 9.4 g. Ein anderes Mal addirten 65 g Jonen 17 g Bromwasserstoff anstatt 30.6 g.

65 g Jonen wurden unter Eiskühlung mit dem sechsfachen Gewicht Eisessig-Bromwasserstoff versetzt und unter wiederholtem Schütteln drei Tage stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde darauf auf Eis gegossen und das Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Waschen und Trocknen wurde der Aether vollständig, schliesslich im Vacuum, bis zur Gewichtconstanz entfernt, und das zurückbleibende gelbe Oel im Kältegemisch mit der 10-fachen Menge trocknen Broms tropfenweise versetzt. Als die sofort eintretende Bromwasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, wurden 6.5 g Jod hinzugefügt und 5 Tage im zerstreuten Licht stehen gelassen. Der nach dieser Zeit entstandene Krystallbrei wurde darauf ebenso behandelt, wie oben beim Isogeraniolen angegeben ist. Es wurden 140 g krystallisirter, in Aether schwerlöslicher Substanz erhalten; für $C_{13}H_{10}Br_4$ berechnet sich eine Ausbeute von 183.5 g, also 76.3 pCt. von der Theorie. Diese Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die ungefähr auf die Formel $C_{13}H_{10}Br_4$ stimmten, sie ist indessen nicht einheitlich und liefert bei der Behandlung mit essigsäurem Silber nur ungefähr 50 pCt. einer krystallisirten Verbindung. Ob dieser Umstand mit der nicht einheitlichen Natur des Jonens zusammenhängt, muss ebenfalls dahingestellt bleiben. Das Rohproduct krystallisirt aus heissem Xylol in flachen Prismen, die bei 217—220° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Nitrobenzol, Chinolin und heissem Xylol, sehr schwer löslich sind.

Was die Constitution der zu beschreibenden Verbindungen betrifft, so hat die Untersuchung ergeben, dass sie sich von einem 1,2,6-Trimethylnaphtalin ableiten, welches in der 1-Methylgruppe einmal und im Naphtalinkern dreimal bromirt ist. Da die Stellung dieser drei letzteren Bromatome nicht bestimmt worden ist, so soll sie so angenommen werden, wie es am wahrscheinlichsten ist.

Die ursprüngliche Verbindung, welche übrigens nicht isolirt worden ist, hat demnach die Zusammensetzung:



1-Brommethyl-2,6-dimethyl-tribromnaphthalin, die davon abgeleiteten Verbindungen sind daher zu benennen:

1-Methylol-	}	2,6-Dimethyltribromnaphthalin.
1-Methylal-		
1-Methylsäure-		

Acetat des 1-Methylol-2,6-Dimethyltribromnaphthalins.

40 g von dem krystallisirten Rohproduct wurden mit 40 g Nitrobenzol, 200 g Eisessig und 27 g Silberacetat $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, hierauf das Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestillirt, das zurückbleibende Gemisch von Bromsilber und organischer Substanz mit Alkohol gewaschen, getrocknet und mit Chloroform im Soxhletapparat extrahirt. Die concentrirte Chloroformlösung lieferte auf Zusatz von Alkohol die Substanz im reinen Zustand, als lange verfilzte Nadeln. Die Ausbeute beträgt 23 g, der Verlust rührt her von der Bildung einer harzigen, in Alkohol löslichen Substanz, welche durch das Waschen des Rohproducts mit Alkohol vollständig entfernt werden kann. Die Analyse stimmt auf die Formel



0.2870 g Sbst.: 0.3331 g CO_2 , 0.0652 g H_2O .

0.1891 g Sbst.: 0.2302 g AgBr.

$C_{15}H_{13}Br_3O_2$. Ber. C 33.71, H 2.80, Br 51.51.

Gef. » 33.43, » 3.06, » 51.80.

Der Schmelzpunkt liegt bei 181—183°. Was das Verhalten des Acetats gegenüber Lösungsmitteln betrifft, so gleicht es ganz dem der übrigen Derivate, mit Ausnahme der Säure, welche einige Abweichungen zeigt.

Diese Körper sind alle in Aether und Alkohol sehr schwer, leichter in Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen und leicht in Nitrobenzol und Chinolin löslich. Das Acetat bildete den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Verbindungen, weniger geeignet ist hierfür der Aethyläther, welcher deshalb auch nur kurz beschrieben werden soll.

Aethyläther des 1-Methylol-2,6-Dimethyltribromnaphthalins.

10 g Bromirungsproduct wurden in 10 g Chinolin gelöst, mit einer Auflösung von 10 g Natrium in 150 g Alkohol vermischt und $1\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Beim Zusatz von Wasser und Schwefelsäure schied sich der Aethyläther in verfilzten Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Essigester gereinigt und von dem harzigen Nebenproduct befreit werden. Die Ausbeute betrug wie beim Acetat ca. 50 pCt. Der Schmelzpunkt wurde bei 141—142° beobachtet. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{13}H_{10}Br_3O \cdot C_2H_5 = C_{15}H_{15}Br_3O$.

0.2483 g Sbst.: 0.8642 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

0.1771 g Sbst.: 0.2216 g AgBr.

C₁₅H₁₅Br₃O₂. Ber. C 39.91, H 3.33, Br 53.22.

Gef. » 40.00, » 3.50, » 53.25.

Der Aethyläther krystallisirt aus Essigester in derben Spiessen.

1-Methylol-2,6-Dimethyltribromnaphtalin (Alkohol).

50 g Acetat wurden mit 100 g Chinolin übergossen und 67 g methylalkoholisches Kali 1:2 zugegeben, worauf sich in kurzer Zeit unter ganz geringem Erwärmen Alles löst. Gleich darauf scheidet sich der Alkohol als Krystallpulver wieder ab. Die Isolirung erfolgte durch Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure, Waschen und Trocknen. Zur Analyse wurde die Substanz in warmem Chloroform gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Man erhält sie so in concentrisch gruppirtten Nadelchen vom Schmp. 230–231°. Die Analyse stimmt mit der Formel C₁₃H₁₀Br₃.OH = C₁₃H₁₁Br₃O.

0.1945 g Sbst.: 0.2616 g CO₂, 0.0495 g H₂O.

0.1733 g Sbst.: 0.2316 g AgBr.

C₁₃H₁₁Br₃O. Ber. C 36.88, H 2.60, Br 57.72.

Gef. » 36.58, » 2.83, » 56.87.

Der Alkohol zeigt eine merkwürdige Beständigkeit gegenüber Salpetersäure. Während nämlich das Acetat, der Aethyläther und der im Folgenden beschriebene Aldehyd durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure bei Gegenwart von Nitrobenzol in die Säure verwandelt werden, erleidet der Alkohol unter diesen Umständen gar keine Veränderung. Chromsäure greift ihn dagegen schon in der Kälte an und verwandelt ihn in das

1-Methylal-2,6-Dimethyltribromnaphtalin (Aldehyd).

20 g vom Alkohol wurden in 200 g Xylol heiss gelöst, 400 g Eisessig zugesetzt und durch möglichst rasche Abkühlung die Abscheidung der Substanz in ganz feinen Nadeln bewirkt. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise eine Lösung von 5 g Chromsäure in möglichst wenig Wasser und 80 g Eisessig zugegeben. Es bildet sich sofort eine braune, flockige Chromsäureverbindung, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade sich wieder löst, während die Farbe der Flüssigkeit in Grün übergeht. Die Lösung wurde darauf durch Wasserdampf vom Xylol befreit und der in Krystallen ausgeschiedene Aldehyd abfiltrirt. Zur Analyse wurde die Substanz aus Benzol umkrystallisirt, woraus sie sich in Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 200–204°.

0.1680 g Sbst.: 0.2305 g CO₂, 0.0350 g H₂O.

0.2090 g Sbst.: 0.2790 g AgBr.

C₁₃H₉Br₃O. Ber. C 37.05, H 2.14, Br 57.00.

Gef. » 37.42, » 2.31, » 56.81.

2,6-Dimethyltribromnaphthalin-1-methylsäure
(Tribromdimethyl- α -naphthoölsäure).

25 g roher Aldehyd wurden mit 50 g Nitrobenzol übergossen, 375 g verdünnte Salpetersäure 1:4 zugegeben und am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht. Zuerst war der Aldehyd ganz im Nitrobenzol gelöst, aber schon nach 10 Minuten begann die Abscheidung von Krystallbrocken der Säure, welche in der angegebenen Zeit beendet war. Nach dem Erkalten wurde die wässrige Flüssigkeit entfernt, das Nitrobenzol mit Wasserdampf grösstentheils übergetrieben und der zurückbleibende Krystallkuchen durch Kochen mit stark verdünnter Sodalösung in einer Schale zur Lösung gebracht. Nach dem Abfiltriren von einem gelben Pulver wurde die Säure gefällt und durch Behandlung mit Salzsäure und Zinn in alkoholischer Lösung von Nitrosubstanzen befreit. Man erhält so eine farblose, alkoholische Lösung, aus der man durch Einleiten von Wasserdampf die Säure gut krystallisirt erhält. Die Ausbeute betrug 19 g aus 25 g rohem Aldehyd. Zur Reinigung wurde die Säure aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, woraus sie sich in warzenförmigen Krystallaggregaten abscheidet. In Nadeln erhält man sie beim Abdampfen einer mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung als amorphe, kleiatrige Masse beim Ausfällen aus einer Salzlösung. Der Schmelzpunkt liegt bei 244—245.5°. Die Säure ist in heissem Alkohol leicht löslich, ebenso in Aether und Essigester, schwieriger dagegen in Chloroform und Benzol. Die Analyse gab ungefähr stimmende Zahlen auf die Formel $C_{13}H_9Br_3O_2$.

0.2365 g Sbst.: 0.3048 g CO_2 , 0.0434 g H_2O .

0.1918 g Sbst.: 0.2474 g AgBr.

$C_{13}H_9Br_3O_2$. Ber. C 35.70, H 2.06, Br 54.92.
Gef. » 34.15, » 2.04, » 54.89.

Da die Zahlen nicht sehr gut stimmten, wurde fein Aethyläther dargestellt, welcher bei der Analyse gute Resultate lieferte. Die Säure wurde mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chloroform übergossen und mit einem kleinen Ueberschuss von Fünffachchlorphosphor im Wasserbad erwärmt. Nach eingetretener Lösung wurde Alkohol zugegeben und derselbe sammt dem Chloroform durch Dampf entfernt. Die erhaltenen Nadeln des Aethyläthers wurden in Alkohol gelöst und noch einmal mit Dampf ausgefällt. Schmelzpunkt bei 138—142°.

0.1756 g Sbst.: 0.2500 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

0.1984 g Sbst.: 0.2407 g AgBr.

$C_{15}H_{13}Br_3O_2$. Ber. C 38.71, H 2.80, Br 51.61.
Gef. » 38.83, » 2.91, » 51.65.

Auffallend ist, dass der Aether durch alkoholisches Kali ausserordentlich schwer verseifbar ist.

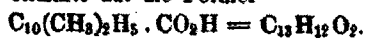
Da die weitere Oxydation dieser Säure nicht glatte Resultate lieferte, wurde sie zunächst entbromt und zwar mit Natriumamalgam.

2.6-Dimethylnaphtalin-1-methylsäure
(Dimethyl- α -naphtoesäure).

47 g der gebromten Säure wurden in einer Lösung von 16 g Soda in 2½ L Wasser gelöst und mit 3-proc. Natriumamalgam unter Umrühren mit der Turbine versetzt. Im Anfang scheidet sich das Natriumsalz als voluminöse Masse aus, welche allmählich wieder in Lösung geht. Die Reduction erforderte 4 Tage, verbraucht wurden 1800 g Amalgam.

Die filtrierte Flüssigkeit wurde angesäuert und ausgefäthert, die Säure durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. Die Ausbeute betrug 17 g. Der Schmp. liegt bei 168–171°. Die Säure ist in Wasser und Ligroin sehr schwer löslich und wird aus der Lösung eines Salzes als schnell in Nadeln krystallisirendes Oel gefällt. Sie ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und wird am besten aus heissem Benzol umkrystallisirt, aus dem sie sich in flachen Prismen abscheidet.

Die Analyse stimmte auf die Formel



0.2448 g Subst.: 0.6987 g CO₂, 0.1324 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 78.00, H 6.00.

Gef. » 77.84, » 6.01.

Titration: 0.1687 g Subst. brauchten bei der Titration in alkoholischer Lösung 8.4 ccm 1/10-norm. Kalilauge. Berechnet für die einbasische Säure, C₁₃H₁₂O₂, 8.44 ccm.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes gab folgende Reactionen: Mit Silbernitrat einen amorphen Niederschlag, der sich in heissem Wasser auflöst; mit Chlorbaryum beim Eindampfen ein leicht lösliches, in Nadelchen krystallisirendes Salz; ebenso mit Magnesiumsulfat. Chlorkalium giebt beim Erwärmen sehr schwer lösliche, lange Nadeln (charakteristisch); Cadmiumsulfat und Bleinitrat geben in der Wärme sehr schwer lösliche Nadelchen.

Da von Säuren der Zusammensetzung C₁₃H₁₂O nur eine Naphtylpropionsäure und eine Aethylnaphtoesäure bekannt sind, deren Eigenschaften von denen der vorliegenden abweichen, mussten besondere Versuche zur Ermittlung der Constitution derselben angestellt werden.

2.6-Dimethylnaphtalin.

Erhitzt man die Säure mit Kalk, so bekommt man einen sehr flüchtigen, nach Naphtalin riechenden und in Blättchen krystallisirenden Kohlenwasserstoff. Dieser Geruch nach Naphtalin rührt offenbar von einer weitergehenden Zersetzung her, da bei der Abspaltung von

Kohlensäure, welche, wie bei der α -Naphtoessäure, schon beim $2\frac{1}{2}$ -stündigen Erhitzen mit Salzsäure 1 : 1 auf 200° vor sich geht, ein Product erhalten wird, welches garnicht nach Naphtalin, sondern nach Orangenblüthen riecht.

Dieser so erhaltene Kohlenwasserstoff wurde durch Uebertreiben mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt. Er bildet grosse Blätter, welche den auffallend hohen Schmp. $110-111^{\circ}$ besitzen, mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig sind, ohne zu schmelzen, und schwach nach Orangenblüthen riechen. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{12}H_{12}$.

0.1429 g Sbst.: 0.4853 g CO_2 , 0.0968 g H_2O .

$C_{12}H_{12}$. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.62, » 7.53.

Der hohe Schmelzpunkt steht mit der angenommenen Stellung der Methylgruppen (2.6) in Einklang, da diese eine Art von Parastellung ist. Das Pikrat bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, orangefarbene Nadeln vom Schmp. $142-143^{\circ}$. Der Kohlenwasserstoff ist in den verschiedenen Lösungsmitteln verhältnissmässig schwer löslich. Bisher gelang es nicht, daraus eine Methylnaphtoessäure darzustellen. Da Ciamician¹⁾ angiebt, er habe durch Behandlung von β -Methylnaphtalin mit starker Salpetersäure β -Naphtoessäure erhalten, wurde der Kohlenwasserstoff mit diesem Reagens erhitzt. Es bildete sich allerdings in ganz kurzer Zeit ein farbloser, aus Alkohol in Nadeln krystallisirender, bei circa 178° schmelzender Körper, der sich aber als ein Nitroproduct erwies. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure verschwinden diese Krystalle wieder, es entsteht dabei aber auch keine Säure, sondern eine in Soda unlösliche, harzartige Substanz. Die Richtigkeit der Angabe von Ciamician, der die Säure weder analysirt noch untersucht hat, muss daher in Zweifel gezogen werden.

2.6-Dimethyl- α -naphtochinon.

10 g Dimethylnaphtoessäure wurden in 100 g Eisessig bei circa 66° gelöst und ohne weiteres Erwärmen binnen einer halben Stunde 40 g festes Natriumdichromat eingetragen. Jeder Zusatz bewirkte eine verhältnissmässig schwache Kohlensäureentwicklung, die auf dem Wasserbade stärker wurde. Nach $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen wurde das gebildete Chinon durch Wasserzusatz gefällt, abfiltrirt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Ausbeute an reinem Chinon betrug 2.3 g. Zur Analyse wurde die Substanz aus warmem Essigester umkrystallisirt, woraus sie sich in gelben Prismen vom Schmp. $137-138^{\circ}$ abscheidet. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{12}H_{10}O_2$.

¹⁾ Diese Berichte 11, 272.

0.2070 g Sbst.: 0.5878 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₁₉H₁₀O₇. Ber. C 77.42, H 5.38.

Gef. » 77.38, » 5.38.

Da das Chinon mit Wasserdampf flüchtig ist und dabei einen chinonartigen Geruch verbreitet, ist es unzweifelhaft ein α -Chinon.

Merkwürdig ist die Leichtigkeit, mit der die Carboxylgruppe eliminiert wird, was übrigens auch beim Erhitzen der Säure mit Salpetersäure und Schwefelsäure beobachtet wurde. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass dieser Umstand auf der Stellung der Carboxylgruppe zwischen 2 Kohlenstoffseitenketten beruht, und es wäre nicht uninteressant zu untersuchen, ob die β -Hemellithylsäure Jacobsen's, in der die Säuregruppe sich zwischen zwei Methylgruppen befindet, ebenfalls diese Eigenschaft besitzt. Die Schwierigkeit der Beschaffung dieser von Jacobsen auch nur sehr flüchtig beschriebenen Säure hat die Anstellung des Versuches verhindert, es wäre dies sonst eine willkommene Bestätigung der Annahme gewesen, dass die eine Methylgruppe in die Orthostellung wandert.

Oxydation des Chinons zu Trimellithsäure.

1.6 g reines Chinon wurden mit einer Lösung von 10.9 g Permanganat in 270 g Wasser am Rückflusskühler bis zur Entfärbung gekocht, was nach 3 $\frac{1}{2}$ Stunden eintrat. Das Filtrat vom Braunstein wurde nach dem Einengen und Ansäuern mit Aether extrahiert und die erhaltene rohe Säure aus concentrirter Lösung mit Salzsäure gefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde die Säure in mikroskopischen, verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 224–225° erhalten, während sie zuerst bei 217–219° schmolz. Baeyer hat den Schmelzpunkt bei 216° angegeben, während es Ekstrand¹⁾ durch häufiges Umkrystallisiren gelang, den Schmelzpunkt bis auf 228° hinaufzutreiben. Eine Vergleichung der Salze mit denen der Trimellithsäure aus Aethylxyloil bestätigte übrigens die Identität beider Säuren vollkommen. Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit Metallsalzen versetzt und eingekocht, wo es nöthig war: Chlorbaryum: schwer lösliche, aus Nadelchen bestehende Warzen; Chlorcalcium: schwer lösliche, büschelförmig verwachsene Nadeln (charakteristisch); Silbernitrat und Bleinitrat: unlösliche Pulver. Die Analyse der Säure stimmte auf die Formel der Trimellithsäure.

0.2018 g Sbst.: 0.3804 g CO₂, 0.0515 g H₂O.

C₉H₆O₆. Ber. C 51.43, H 2.86.

Gef. » 51.41, » 2.84.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 43, 427.

Titration: 0.0955 g. Sbst. brauchten zur Neutralisation 13.6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge. Ber. für eine dreibasische Säure von der Formel $C_9H_6O_3$: 13.64 ccm.

1-Methylol-2.6-Dimethylnaphthalin
(Alkohol des Trimethylnaphthalins).

50 g vom gebromten Acetat wurden mit je 500 g Aether und absolutem Alkohol übergossen, 1 kg dreiprocentiges Natriumamalgam zugegeben und unter zeitweiligem Abkühlen geschüttelt. Nach zwei-stündigem Schütteln war Alles gelöst. Nun wurde die Flasche an der Turbine so lange gedreht, bis eine Probe auf Wasserzusatz eine in Aether leicht lösliche Substanz ausschied. Hierauf wurde die ganze Menge isolirt, auf Zusatz von Alkohol an der Turbine von Neuem mit Amalgam behandelt, und dies Verfahren so lange wiederholt, bis das Product bromfrei war, was nach Verbrauch von $2\frac{1}{2}$ kg Amalgam und Ablauf von 4 Tagen eintrat.

Das Product erstarrte nach dem Entfernen des Aethers vollständig krystallinisch, die Ausbeute war quantitativ. Der Alkohol ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln reichlich löslich, mit Ausnahme von kaltem Benzol und Ligroin. Beim Verdunsten einer mit Ligroin versetzten ätherischen Lösung scheidet sich der Körper in langen Nadeln ab, die auffallender Weise keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Die ursprüngliche Substanz schmolz zwischen 80° und 90° , die im Trockenschrank auf $110-115^\circ$ erhitzte bei $76-79^\circ$. Wahrscheinlich ist ein Gehalt der Krystalle an einem Lösungsmittel an diesem Umstand schuld, sodass der zuletzt angegebene Schmelzpunkt als der wahre zu betrachten wäre. Die Analyse der erhitzten Substanz stimmte auf die Formel $C_{13}H_{14}O$.

0.2006 g Sbst.: 0.6160 CO_2 , 0.1361 g H_2O .

$C_{13}H_{14}O$. Ber. C 83.87, H 7.53.
Gef. » 85.75, » 7.54.

Das Pikrat bildet orangegelbe Nadeln, die in Benzol schwer löslich sind und unscharf bei 83° schmelzen. Die Oxydation des Alkohols zuerst in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Chromsäure und dann mit Permanganat in alkoholischer Lösung führte zu der oben beschriebenen Dimethyl- α -naphthoesäure vom Schmp. $169-171^\circ$.

1-Brommethyl-2.6-Dimethylnaphthalin
(Bromid des Alkohols).

5 g Alkohol wurden mit 50 g destillirter, wässriger Bromwasserstoffsäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflussekühler gekocht. Beim Erkalten erstarrte das oben aufschwimmende Oel vollständig krystallinisch und

wurde durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin gereinigt. Das so erhaltene Bromid bildet Blätter vom Schmp. 107—108.5°. Die Substanz ist in kaltem Alkohol und in Ligroin schwer, sonst leicht löslich.

1.2.6.-Trimethylnaphtalin.

5 g Bromid wurden mit 50 g absolutem Alkohol übergossen und unter Eiskühlung mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure unter Umrühren mittels der Turbine 24 Stunden behandelt. Das Product wurde durch Zusatz von Wasser und Aufnehmen in Aether isolirt und darauf mit Wasserdampf übergetrieben. Es blieben etwa 0.2 g eines hoch schmelzenden Krystallpulvers zurück, welches wahrscheinlich ein Condensationsproduct ist. Der Kohlenwasserstoff wurde darauf im Vacuum destillirt und 2.3 g eines bei 154—156° unter 15 mm Druck siedenden Oeles erhalten, welches denselben Geruch nach Orangenblüthen besitzt wie das Dimethylnaphtalin. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{10}H_8(CH_3)_3$.

0.1871 g Sbst.: 0.6277 g CO_2 , 0.1382 g H_2O .

$C_{10}H_8$. Ber. C 91.76, H 8.24.

Gef. » 91.50, » 8.21.

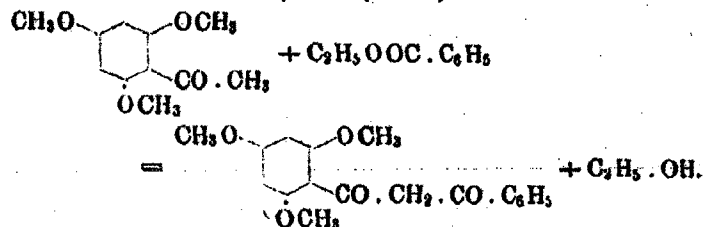
Das Pikrat krystallisirt aus Alkohol in orangeröthen Nadeln vom Schmp. 122—123°. Mit Brom versetzt, giebt der Kohlenwasserstoff leicht ein krystallisirtes Substitutionsproduct, welches nicht auf Silberacetat einwirkt, im Uebrigen aber nicht weiter untersucht wurde. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde nur ein Harz, aber keine Säure erhalten, Schwefelsäure gab eine Sulfonsäure, heisse Permanganatlösung lieferte nicht, wie man hätte erwarten können, Prehnitssäure, sondern eine Säure, welche roh bei 220° schmolz und wahrscheinlich Trimellitssäure ist. Alle Versuche, Brom in die Seitenkette einzuführen, waren vergeblich; im Sonnenlicht entstand das oben angeführte Kernsubstitutionsproduct, bei 230° verharzte der Kohlenwasserstoff grösstentheils schon bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom, die daneben gebildete kleine Menge von Krystallen reagierte nicht auf Silberacetat. Eine Methode, Dimethyl- und Trimethyl-Naphtalin in Seitenkettenderivate des Naphtalins überzuführen, bleibt daher noch aufzufinden.

397. T. Emilewicz, St. v. Kostanecki und J. Tambor:
Synthese des Chrysin.

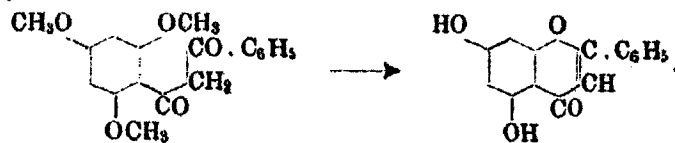
(Eingegangen am 13. August.)

Die von uns seit längerer Zeit gesuchte¹⁾ Synthese des Chrysin ist uns auf folgendem, relativ einfachem Wege geglückt.

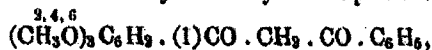
Benzoesäureäthylester wirkt auf Phloracetophenontrimethyläther bei Gegenwart von metallischem Natrium unter Bildung eines β -Diketons, des 2,4,6-Trimethoxy-Benzoylacetophenons:



Letztere Verbindung geht beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter vollständiger Entmethylierung und unter Ringschliessung in Chrysin über:



Das 2,4,6-Trimethoxy-Benzoylacetophenon,



wurde im Wesentlichen nach der von Claisen²⁾ für die Gewinnung des Benzoylacetophenons gegebenen Vorschrift dargestellt:

In 9 g Benzoesäureäthylester trägt man 0.6 g granuliertes metallisches Natrium ein und setzt 5 g Phloracetophenontrimethyläther hinzu. Es tritt bald eine schwache Erwärmung ein, und man erhält nach fleissigem Schütteln eine homogene, gelatinöse Masse, die man im gut verschlossenen Kolben 24 Stunden sich selbst überlässt. Man übergießt alsdann die halb feste Masse vorsichtig mit kaltem Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Das in die ätherische Schicht übergegangene β -Diketon entzieht man derselben durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure fällt ein Oel aus, das sehr bald krystallinisch erstarrt. Nach dem Um-

¹⁾ Vergl. die Abhandlung von Kostanecki und Tambor in diesem Heft der »Berichte« (S. 2260).

²⁾ Ann. d. Chem. 291, 52.

krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sehr schwach gelblich gefärbte Spiesse, die bei 100° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird¹⁾.

Chrysin (1,3-Dioxyflavon), C₁₅H₁₀O₄.

Die Ueberführung des Trimethoxy-Benzoylacetophenons in Chrysin lässt sich leicht und mit guter Ausbeute durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure bewerkstelligen. Das erhaltene Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirte in hellgelben Krystallschuppen, die bei 275° schmolzen und alle von seinem Entdecker Piccard¹⁾ angegebenen Eigenschaften besaßen.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.86, H 5.93.

Gef. » 71.05, » 4.05.

Um jedoch die Identität des von uns erhaltenen Farbstoffs mit dem natürlichen Chrysin noch weiter zu beweisen, haben wir aus unserem Product nach Piccard's Vorschrift das Tectochrysin dargestellt, da diese Verbindung vor allen anderen bekannten Chrysin-derivaten sich durch ihre charakteristischen Eigenschaften auszeichnet.

Tectochrysin (1-Oxy-3-Methoxyflavon), C₁₈H₁₂O₄.

Das synthetische Chrysin wurde mit methylalkoholischer Kalilösung und Methyljodid einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Einengen der methylalkoholischen Lösung schied sich auf Zusatz von Natronlauge das charakteristische, intensiv gelb gefärbte, schwer lösliche Natriumsalz²⁾ aus, welches behufs Trennung von unangegriffenem Chrysin abfiltrirt wurde. Beim Auswaschen mit Wasser gab dieses Salz, genau ebenso wie das Natriumsalz des natürlichen Tectochrysin³⁾, unter Farbumschlag den grössten Theil des Natrons an das Waschwasser ab unter Bildung des freien Tectochrysin. Nach dem Uebergiessen des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhielten wir gelbe, lange Nadeln, die den für Tectochrysin angegebenen Schmp. 163° zeigten.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.47.

Gef. » 71.64, » 4.66.

Entsprechend der Angabe Piccard's haben wir beim Umkrystallisiren aus Benzol grosse, schwefelgelbe Krystalle erhalten. Die

¹⁾ Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf 2,4,6-Trimethoxybenzoylacetophenon in Schwefelkohlenstofflösung entsteht ein Monobromproduct, welches aus Chloroform-Aether in dicken, zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmp. 98—99° krystallisirt.

C₁₈H₁₇BrO₅. Ber. C 54.99, H 4.32, Br 20.31.

Gef. » 54.94, » 4.32, » 20.60.

Dieses Bromproduct wird eingehend untersucht.

²⁾ Diese Berichte 6, 884, 1100; 7, 888, 1485; 10, 176.

³⁾ Kostanecki, diese Berichte 26, 2903.

Krystalle des natürlichen sowie des künstlichen Tectochrysin sind von Piccard gemessen worden. Wir haben uns mit der Bitte um krystallographische Daten an Hrn. A. Fock - Berlin gewandt und hoffen, dieselben nachliefern zu können.

Die oben beschriebenen Reactionen sollen nun weiter ausgearbeitet und verallgemeinert werden. Versuche über die Einwirkung von aromatischen Säureestern und Fettsäureestern auf den Phloracetophenontrimethyläther und den Resacetophenondiäthyläther sind bereits im Gange.

Unsere heutige Mittheilung können wir nicht schliessen, ohne der Verdienste Piccard's um die Erforschung der Pappelknospen-Farbstoffe zu gedenken. Trotz der grossen Mühe, welche die Darstellung des Chrysin und Tectochrysin aus den Pappelknospen erfordert, hat Piccard doch diese beiden Farbstoffe nicht allein ausführlich charakterisirt, sondern auch eine quantitative Bestimmung der Spaltungsproducte des Chrysin (wohl zum ersten Mal bei derartigen Untersuchungen) durchgeführt und dadurch werthvolle Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Molekulargrösse des Chrysin gewonnen. Zum gleichen Resultate führte ihn die Untersuchung der Halogen- und Alkyl-Substitutionsproducte.

Die Feststellung des quantitativen Verhältnisses, in welchem aus dem Chrysin Phloroglucin, Benzoesäure, Essigsäure und Acetophenon entstehen, war aber nur dadurch möglich, dass Piccard die Hlasiwetz'sche Methode der Kalischmelze durch das zweckmässige Verfahren der Spaltung auf nassem Wege ersetzte. Damit wurde eine Methode der Spaltung mittels Alkali geschaffen, die für die Flavongruppe von grosser Wichtigkeit geworden ist.

Auf den Untersuchungen Piccard's fussend, war es möglich, nachdem eine systematische Untersuchung der Oxyxanthone vorausgegangen war, die Constitution des Chrysin zu ermitteln und gleichzeitig über die Constitution des Fisetin und des Quercetin Klarheit zu schaffen¹⁾.

Bern. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Unsere Charakteristik der Flavongruppe (Kostanecki, diese Berichte 28, 2901; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302; Kesselkaal und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886), die durch die obige Mittheilung und durch unsere in letzter Zeit erschienenen Arbeiten Punkt für Punkt volle Bestätigung gefunden hat, wurde noch vor Kurzem angefochten. Wir sind einer Polemik bisher aus dem Wege gegangen, möchten aber nun darauf hinweisen, dass die Bemerkungen über unsere Arbeiten Seitens der HHrn. Friedländer und Herzig, welcher letzterer noch im Jahre 1897 die Verhältnisse in der Flavongruppe als »verworren« bezeichnet hat (Monatsh. für Chem. 18, 706), nicht gerechtfertigt waren.

366. Emil Fischer: Ueber die Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-activen Componenten.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(KINGEGANGEN AM 14. AUGUST.)

Während durch die hydrolytische Spaltung von Proteinstoffen in der Regel optisch-actives Amidosäuren entstehen, sind die künstlichen Producte bekanntlich zunächst racemisch. Die vollständige Synthese der natürlichen Verbindungen ist deshalb erst dann erreicht, wenn es auch gelingt, den Racemkörper in die optisch-activen Componenten zu spalten. Das ist bisher nur in wenigen Fällen möglich gewesen. Am leichtesten gelingt die Darstellung der optisch-activen Asparagine; denn das synthetische Product zerfällt bei blosser Krystallisation aus Wasser, und die hemiedrisch ausgebildeten Krystalle sind gross genug, um mechanisch getrennt zu werden. Indirect ist so auch die Synthese der beiden activen Asparaginsäuren ausgeführt. Die Möglichkeit einer gleichen Spaltung durch blosser Krystallisation wird für die racemische Glutaminsäure von Menozzi und Appiani¹⁾ angedeutet. Sie bemerken allerdings, die Menge der hemiedrisch ausgebildeten Krystalle sei klein und deshalb die Trennung recht schwierig. Nach meinen Erfahrungen muss ich daran zweifeln, dass man auf diesem Wege die beiden activen Glutaminsäuren in irgend wie erheblichen Mengen darstellen kann. Es wäre deshalb wünschenswerth, dass die Hrn. Menozzi und Appiani genauere Angaben über ihre Versuche machen wollten, damit man ersehen kann, ob es sich hier um eine praktisch ausführbare Methode handelt.

Zahlreicher sind die Versuche, die racemischen Amidosäuren durch partielle Vergährung optisch-activ zu machen. So entstehen nach Schulze und Bosshard²⁾ aus dem racemischen Leucin und der racemischen Glutaminsäure durch die Wirkung von *Penicillium glaucum* die bis dahin unbekanntenen optischen Antipoden der aus den Eiweisskörpern darstellbaren activen Säuren. Bei ihren Versuchen wurde die Vergährung so weit geführt, dass der zurückbleibende active Theil im reinen Zustand isolirt werden konnte. In ähnlicher Weise hat Engel³⁾ den optischen Antipoden der gewöhnlichen Asparaginsäure aus dem Racemkörper gewonnen. Allerdings vermisst man in seiner Abhandlung die Angaben über den Pilz und über die quantitative optische Untersuchung des Productes.

Die fruchtbarste Methode der Spaltung von Racemkörpern durch Combination derselben mit anderen optisch-activen Substanzen ist bis-

¹⁾ Gazzetta chimica 24 (I), 378 n. 383 (1894).

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 10, 138 (1886).

³⁾ Bull. de la société chimique 50, 152.

her nicht mit Erfolg benutzt worden. Bei den einfachen Amidosäuren erklärt sich das leicht durch die geringe Verwandtschaft zu Basen und Säuren, welche die Combination mit den Alkaloiden oder mit activen Säuren ausserordentlich erschwert. Bei den Amidodicarbon-säuren, wie Asparaginsäure und Glutaminsäure, sind allerdings Salze mit den gewöhnlich gebrauchten, optisch-activen Basen darstellbar, und es liegen auch Angaben in der Literatur vor über Versuche, so eine Spaltung herbeizuführen, welche indessen resultatlos geblieben sind¹⁾. Es fehlt demnach bisher noch eine vollständige Synthese für die gewöhnliche active Glutaminsäure und das natürliche Leucin.

Ja bei dem Alanin, welches allerdings bisher nur einmal als Spaltungsproduct von Proteinstoffen beobachtet wurde, ist überhaupt noch keine optisch-active Form bekannt. Auch beim Tyrosin, welches mit zu den ältesten Amidosäuren gehört, hat die Synthese nur bis zu dem Racemkörper geführt, und selbst die Existenz der dem gewöhnlichen Tyrosin optisch entgegengesetzten *d*-Verbindung ist noch zweifelhaft, da die partielle Vergärung des Racemkörpers nicht ausgeführt und ein rechtsdrehendes Tyrosin nur einmal von E. von Lippmann²⁾ in Rübenschösslingen beobachtet, aber nur sehr wenig untersucht wurde.

Wegen des physiologischen Interesses, welches die oben erwähnten, optisch-activen Amidosäuren besitzen, schien mir ihre Bereitung aus den synthetischen Racemkörpern auf chemischem Wege wünschenswerth. Das Mittel dazu hat sich gefunden in ihren Benzoyl-derivaten. Dieselben sind stärkere Säuren, als die ursprünglichen Amidverbindungen und bilden in Folge dessen mit den Alkaloiden beständige Salze. Sie sind ferner meistens in Wasser schwerer löslich und lassen sich in Folge dessen leichter isoliren; durch den Einfluss des Benzoyls wird auch das Krystallisationsvermögen der Salze erhöht. Endlich können diese Benzoylverbindungen wieder in die ursprünglichen Amidkörper zurückverwandelt werden. Diese Umstände zusammengenommen, haben es ermöglicht, das racemische Alanin, die Asparaginsäure und die Glutaminsäure in die optisch-activen Componenten zu zerlegen.

Als active Basen haben sich wieder Strychnin und Brucin, welche ich in der Zuckergruppe für diesen Zweck zuerst benutzte, besonders bewährt.

So wird aus dem racemischen Benzoylalanin schon durch zweimalige Krystallisation des Brucinsalzes aus Wasser eine active Form in reinem Zustande gewonnen, welche ich *l*-Benzoylalanin nenne. Die entsprechende *d*-Verbindung wurde aus den Mutterlaugen durch

¹⁾ z. B. für Glutaminsäure, Gazz. chim. 24 (I), 378.

²⁾ Diese Berichte 17, 2339.

Darstellung des Strychninsalzes rein erhalten. Aus den beiden Benzoylverbindungen lassen sich dann durch Spaltung mit Salzsäure die beiden activen Alanine darstellen. In salzsaurer Lösung drehen dieselben recht erheblich, dagegen ist das Drehungsvermögen der freien Amidosäuren so schwach, dass es bei verdünnten Lösungen leicht übersehen wird. Wegen dieser Eigenschaft sind die optisch-activen Alanine wahrscheinlich bisher der Beobachtung entgangen. Denn ich zweifle nicht daran, dass man schon versucht hat, durch Pilzgäbrung das so leicht zugängliche, racemische Alanin zu spalten, was in der That, wie ich später zeigen werde, möglich zu sein scheint. Ebenso glaube ich, dass das Alanin, welches Weyl¹⁾ aus Seide durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen hat, trotz der scheinbaren Inactivität in Wirklichkeit doch eine von den beiden optisch-activen Modificationen gewesen ist. Ich werde übrigens diese Vermuthung noch experimentell prüfen.

Die racemische Benzoylasparaginsäure lässt sich durch Brucin allein vollständig in die Componenten trennen, da bei der einen Form das neutrale Salz, bei der anderen das saure schwerer löslich ist. Aus den Benzoylverbindungen wurden dann die beiden activen Asparaginsäuren durch Kochen mit Salzsäure im reinen Zustand gewonnen.

Bei der racemischen Benzoylglutaminsäure ist weder das saure, noch das neutrale Brucinsalz trotz des grossen Krystallisationsvermögens für die Spaltung brauchbar. Dagegen gelingt dieselbe mit dem neutralen Strychninsalz. Diese Methode giebt die Benzoyl-*l*-glutaminsäure und weiterhin die *l*-Glutaminsäure in ganz reinem Zustand. Die Benzoyl-*d*-glutaminsäure liess sich aus den Mutterlaugen fast rein isoliren, weil sie von der gleichzeitig vorhandenen racemischen Verbindung durch ihre viel grössere Löslichkeit in Wasser und ihre geringere Neigung zu krystallisiren getrennt werden kann. Ihre Spaltung gab dann die natürliche *d*-Glutaminsäure, welche durch Umkrystallisiren aus starker Salzsäure völlig gereinigt werden kann und deren totale Synthese dadurch ermöglicht wird.

Für diese Versuche bedurfte ich grösserer Mengen der Benzoyl-amidosäuren, welche keineswegs leicht zugänglich und von denen die Derivate der Asparagin- und Glutamin-Säure nicht einmal bekannt sind. Der Grund dafür ist die Unvollkommenheit der bisher für die Benzoylirung von Amidosäuren benutzten Methoden. Das bekannte Schotten-Baumann'sche Verfahren, welches von Baum auf diese Körperklasse zuerst übertragen wurde, giebt beim Glykocoll noch ganz gute Resultate; dagegen lässt die Ausbeute beim Alanin schon zu wünschen übrig, und bei der Asparaginsäure bezw.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1530.

Glutaminsäure erhält man durch Behandlung mit Benzoylchlorid in wässriger Lösung bei Abwesenheit oder bei Anwesenheit von Alkali, Pyridin oder ähnlichen Basen nur ganz kleine Mengen der Benzoylkörper.

Ausgezeichnet werden dagegen die Resultate, wenn man in wässriger Lösung bei Gegenwart von viel Natriumbicarbonat mit einem erheblichen Ueberschuss von Benzoylchlorid operirt. Das Verfahren hat sich auch bei dem Alanin, Leucin und Tyrosin¹⁾ bewährt. Es scheint deshalb allgemeiner brauchbar zu sein und wird voraussichtlich auch gute Dienste bei der Aufsuchung neuer Amidosäuren leisten.

Von befreundeter Seite wurde ich nachträglich darauf aufmerksam gemacht, dass in dem Lehrbuch von Meyer-Jacobson (Bd. II, S. 546) nach einer Privatmittheilung des Hrn. Bamberger für die Benzoylirung von alkaliempfindlichen Körpern die Anwendung von Natriumbicarbonat bereits empfohlen worden ist. Man erkennt aber leicht, dass es sich hier, wo die Producte gegen Alkali beständig sind, um einen ganz anderen, wie es scheint, specifischen Einfluss des Bicarbonats handelt.

Spaltung des racemischen Benzoylalanins.

Für die Bereitung des Benzoylalanins wurde zuerst das Verfahren von Baum²⁾, Schütteln einer schwach alkalischen Lösung von Alanin mit Benzoylchlorid, angewandt. Da aber die Ausbeuten stark schwankten und immer erheblich hinter der Theorie zurückblieben (die höchste Ausbeute an Rohproduct betrug 70 pCt. der Theorie, in anderen Fällen wurden nur 30 pCt. erhalten), so wurde schliesslich an Stelle des Alkalis Natriumbicarbonat verwendet und dabei ein recht gutes Resultat erzielt.

3 g Alanin wurden in 30 ccm Wasser gelöst, dann 22 g gepulvertes Bicarbonat und in kleinen Portionen 14.5 g Benzoylchlorid (3 Mol.) hinzugegeben und bei Zimmertemperatur tüchtig geschüttelt. Nach ca. 1 Stunde war das Benzoylchlorid verschwunden, und als die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt wurde, schied sich ein dicker Krystallbrei ab, welcher aus Benzoësäure und Benzoylalanin bestand. Derselbe wurde nach längerem Stehen filtrirt, ge-

¹⁾ Die Derivate des Leucins und Tyrosins sind in dieser Abhandlung nicht weiter erwähnt, sollen aber später genauer beschrieben werden. Das erstere, aus käuflichem Leucin dargestellt, ist das Monobenzoylderivat, es krystallisirt aus einer Mischung von Aether und Ligroïn in schönen Prismen vom Schmp. 126–128°. Dagegen gab das active Tyrosin ein Dibenzoylproduct, welches aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 210–211° krystallisirt.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 9, 465.

waschen, getrocknet und zur Entfernung der Benzoesäure wiederholt mit Ligroin ausgekocht. Die Ausbeute an rohem Benzoylalanin betrug 6 g, während 6.15 g berechnet sind. Einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser gab 4.5 g reines Präparat. Der Schmelzpunkt wurde, wie von Baum angegeben, bei 162—163° (corr. 165—166°) gefunden.

Der Versuch lässt sich ebenso leicht in grösserem Maassstabe ausführen.

l-Benzoylalanin.

Zur Abscheidung des linksdrehenden Benzoylalanins ist, wie schon erwähnt, das Brucinsalz besonders geeignet. Zur Darstellung desselben werden 65 g racemisches Product mit 157 g krystallwasserhaltigem Brucin in 240 ccm Wasser heiss gelöst. Aus der kalt gewordenen Flüssigkeit scheidet sich im Laufe von 15 Stunden bei 0° ein Brucinsalz in harten Krusten ab, welche aus rosettenförmig gruppirten, flachen Prismen oder Tafeln bestehen. Dasselbe wurde zur Reinigung zweimal aus je 100 ccm Wasser umkrystallisirt und jedesmal erst nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank filtrirt. Die Ausbeute betrug dann noch 84 g trocknes Salz, während 99 g berechnet sind, und das Product bestand aus centimeterlangen, meist zugespitzten Tafeln, welche grösstentheils kugel- oder rosettenförmig gruppirt waren. Analysirt wurde es nicht.

Zur Wiedergewinnung des Benzoylalanins löst man 20 g des Salzes in 60 ccm heissem Wasser, fügt 35 ccm Normal-Kalilauge hinzu, wodurch bald das Brucin ausgefällt wird, kühlt zur möglichsten Abscheidung desselben auf 0° ab und filtrirt auf der Pumpe. Die Mutterlauge wird mit 35 ccm Normal-Salzsäure angesäuert, unter vermindertem Druck bei 40—50° stark eingedampft und abgekühlt. Dabei fällt das active Benzoylalanin zunächst als Oel aus, welches aber bald krystallinisch erstarrt. 20 g Brucinsalz lieferten 4.8 g dieses Productes. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus der fünf-fachen Menge heissem Wasser erhält man dasselbe ganz rein. Es krystallisirt aus Wasser in schönen, glänzenden Platten, welche häufig die Form eines Dachgiebels haben. Es schmilzt glatt bei 147—148° (corr. 150—151°), also erheblich niedriger, als das inactive Alanin, welches mithin eine wahre racemische Verbindung ist. Die an der Luft getrocknete Substanz verlor bei 100° nicht mehr an Gewicht.

0.2018 g Sbst.: 0.4592 g CO₂, 0.1031 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₃. Ber. C 62.18, H 5.7.

Gef. » 62.06, » 5.68.

Die Substanz löst sich bei 20° in 85 Theilen Wasser (für die Herstellung der Lösung wurde die fein gepulverte Substanz 6 Stunden mit Wasser geschüttelt). Eine Lösung, welche 0.99 pCt. enthielt,

drehte bei 20° im 4-Decimeterrohr das Natriumlicht 0.13° nach links, sodass $[\alpha]_D^{20} = -3.3^{\circ}$.

Wegen der geringen Löslichkeit der Säure wurde für die genaue optische Bestimmung die alkalische Lösung gewählt.

1.5 g Substanz wurden in 7.8 ccm Normalkalilauge (berechnet 7.77 ccm) und ca. 5.7 ccm Wasser gelöst. Das Gesamtgewicht der Flüssigkeit betrug 15.145 g, das spezifische Gewicht 1.0427, der Procentgehalt an Benzoylalanin 9.904 und die Drehung bei 20° im 2-Decimeterrohr bei Natriumlicht 7.7° nach links. Mithin beträgt für *l*-Benzoylalanin in wässrig-alkalischer Lösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -37.3^{\circ}$.

Um zu prüfen, ob das untersuchte Benzoylalanin schon ganz frei von racemischer Verbindung sei, wurde eine andere Menge des Brucinsalzes doppelt so oft aus Wasser umkrystallisirt. Das daraus isolirte Benzoylalanin zeigte denselben, oben angegebenen Schmelzpunkt, und die optische Bestimmung gab für die alkalische Lösung $[\alpha]_D^{20} = -37.4^{\circ}$.

Das Benzoylalanin ist der Hippursäure recht ähnlich. Von den Salzen hat die Silberverbindung besonders schöne Eigenschaften. Sie fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn die neutrale Lösung des Benzoylalanin-Ammoniaks mit Silbernitrat versetzt wird, und lässt sich auch durch Kochen der Säure mit Silberoxyd in wässriger Lösung darstellen. Sie ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und färbt sich beim längeren Stehen am Licht langsam dunkel.

l-Alanin.

Die hydrolytische Spaltung des Benzoylalanins durch Säuren geht ziemlich langsam von Statten. Als 5 g der Verbindung mit 25 ccm Salzsäure von 20 pCt. 5 Stunden auf 100° erhitzt wurden, war die Reaction noch nicht ganz beendet. Beim Erkalten schied sich ein dicker Brei von Benzoëssäure ab, welcher ausgeäthert wurde. Dabei geht auch das unveränderte Benzoylalanin mit in den Aether über; es lässt sich leicht isoliren, indem man den Aether verdampft und den Rückstand mit Ligroin auskocht, wobei nur die Benzoëssäure gelöst wird. Die Menge des zurückgewonnenen Benzoylalanins betrug hier 1 g. Die salzsaure Lösung enthält nach dem Ausäthern das *l*-Alanin, dessen Hydrochlorat beim Verdampfen als farblose, krystallinische Masse zurückbleibt. Dasselbe wurde zur völligen Reinigung in nicht zu viel warmem, absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure durch allmählichen Zusatz von Aether wieder abgeschieden. Es fiel dabei in sehr feinen, farblosen Nadeln aus, welche im Vacuum getrocknet, bei

100° nicht mehr an Gewicht verloren und den der Formel $C_3H_7NO_2$, HCl entsprechenden Chlorgehalt zeigten.

0.2843 g Sbst.: 0.2655 g AgCl.

$C_3H_7NO_2$, HCl. Ber. Cl 28.29. Gef. Cl 28.03.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und dreht das polarisirte Licht nach links.

Angewandt 1.0248 g Substanz; das Gesamtgewicht der Lösung betrug 11.0198 g, das spec. Gewicht 1.0278, der Procentgehalt an Alaninchlorhydrat 9.2996 und die Drehung bei 20° im 2 dm-Rohr bei Natriumlicht 1.85° nach links. Daraus berechnet sich die spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = -9.68^\circ$.

Zur Darstellung der freien Amidosäure ist die Zerlegung des Hydrochlorats mit Silberoxyd nicht zu empfehlen. Bessere Resultate giebt gefälltes Bleioxyd oder Bleihydroxyd. Zu dem Zweck wird das Hydrochlorat in ca. 30 Theilen Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von Bleioxyd, welches durch Eingiessen einer Bleiacetatlösung in warme Barytlösung dargestellt ist, 15 Minuten gekocht, bis eine Probe des Filtrats kaum noch eine Chlorreaction liefert. Die filtrirte Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff entleitet und verdampft, wobei das *l*-Alanin als fast farblose, krystallinische Masse zurückbleibt. Die Ausbeute ist, auf das Hydrochlorat berechnet, fast quantitativ. Zur völligen Reinigung wird das Präparat in der fünffachen Menge Wasser gelöst und in der Hitze Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation hinzugefügt. Beim Erkalten fällt dann das *l*-Alanin in farblosen Stäbchen oder dünnen Prismen aus, welche, im Exsiccator getrocknet, wasserfrei sind und folgende Zahlen gaben:

0.1796 g Sbst.: 0.2658 g CO_2 , 0.1252 g H_2O .

$C_3H_7NO_2$. Ber. C 40.45, H 7.86. Gef. C 40.86, H 7.75.

Das *l*-Alanin zersetzt sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 297° unter stürmischer Gasentwicklung, unterscheidet sich also in dieser Beziehung nicht viel von der racemischen Verbindung, die sich an demselben Thermometer bei 293° zersetzte. Es löst sich sehr leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus bei genügender Concentration in der Kälte. Es löst beim Kochen gefälltes Kupferoxyd in reichlicher Menge mit blauer Farbe auf.

Das Drehungsvermögen des *l*-Alanins ist sehr gering. Eine wässrige Lösung, die 8.8 pCt. Alanin enthielt, drehte bei Natriumlicht im 1 dm-Rohr ca. 0.21° nach links. Bei Anwendung von violetterm Licht drehte dieselbe Lösung ca. 0.44° nach links.

Durch Benzoylchlorid wird die Verbindung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat glatt in das *l*-Benzoylalanin zurückverwandelt, dessen Reinheit durch die Bestimmung der specifischen Drehung in alkalischer Lösung (gef. 36.8°) controllirt wurde.

d-Benzoylalanin.

Dasselbe befindet sich in der Mutterlauge, welche das *l*-Benzoylalanin als Brucinsalz abgeschieden hat. Zu seiner Gewinnung wurde die aus dem obigen Versuch mit 65 g racemischem Benzoylalanin resultirende erste Mutterlauge mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, dann zur Fällung des Brucins mit 250 ccm Normal-Kalilauge versetzt, abgekühlt, filtrirt und die Lösung mit 250 ccm Normalsalzsäure angesäuert. Aus der klaren Flüssigkeit schieden sich im Lauf von 15 Stunden 9 g grosse, schwach gelb gefärbte Prismen ab, welche zum grössten Theil aus racemischem Benzoylalanin bestanden. Die Mutterlauge gab, nachdem sie durch Verdampfen im Vacuum stark concentrirt war, noch 18 g eines krystallisirten Productes, welches nach der optischen Untersuchung einer Probe aus ca. 90 pCt. *d*-Benzoylalanin und 10 pCt. racemischer Verbindung bestand. Durch Umkrystallisiren aus Wasser lässt sich die letztere Beimengung nicht gut entfernen, weil sie schwerer löslich ist, als die active Form. Man gelangt deshalb rascher zum Ziel durch Verwandlung in das Strychninsalz.

Zu dem Zweck wurden 13.3 g von dem erwähnten Product mit 23 g Strychnin in 300 ccm heissem Wasser gelöst. Beim mehrstündigen Stehen in der Kälte schieden sich schöne, dicke Tafeln oder flache Prismen aus, welche öfters an Briefcouverts erinnerten. Dieselben wurden noch viermal aus je 300 ccm Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug dann zuletzt 20.5 g. Das reine Salz fällt aus der concentrirten Lösung in grossen Tafeln, welche meist zu dicken Aggregaten verwachsen sind. Aus der verdünnten Lösung krystallisiren dagegen beim mehrtägigen Stehen glänzende, schön ausgebildete, dicke Platten oder auch Prismen.

Zur Umwandlung in das *d*-Benzoylalanin wurden 20 g des Salzes in 600 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm Normal-Kalilauge zerlegt, abgekühlt, filtrirt und die Mutterlauge mit 40 ccm Normal-Salzsäure angesäuert. Die im Vacuum stark concentrirte Flüssigkeit schied dann beim Abkühlen das reine *d*-Benzoylalanin ab. Die Ausbeute betrug 5.2 g. Der relativ grosse Verlust ist hauptsächlich durch das häufige Umkrystallisiren des Strychninsalzes bedingt.

Die Substanz schmilzt genau so wie die *l*-Verbindung bei 147—148° (corr. 150—151°), und die optische Bestimmung gab folgendes Resultat:

Eine Lösung vom Gewicht 11.199 g, welche 1.0312 g Substanz mit der für 1 Mol. berechneten Menge Kaliumhydroxyd enthielt und das spec. Gewicht 1.0397 hatte, drehte im 2 dm-Rohr bei 20° das Natriumlicht 7.11° nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = +37.13^\circ$, während bei dem *l*-Benzoylalanin unter denselben Bedingungen -37.4° gefunden wurde.

d-Alanin.

Dasselbe wird durch Spaltung des Benzoylderivats genau in derselben Weise wie die *l*-Verbindung gewonnen. Die optische Bestimmung des salzsauren Salzes gab folgendes Resultat:

Eine Lösung von 7.4963 g, welche 0.644 g Chlorhydrat (bei 100° getrocknet) enthielt und das spec. Gewicht 1.0242 hatte, drehte bei 20° im 1 dm-Rohr das Natriumlicht 0.84° nach rechts. Mithin $[\alpha]_{D}^{20} = +9.55^{\circ}$, während bei der *l*-Verbindung -9.68° gefunden wurde.

Sowohl das salzsaure Salz wie die freie Amidosäure sind, abgesehen von dem optischen Verhalten, den *l*-Verbindungen ganz gleich.

Versuch, das *r*-Alanin durch Schimmelpilze zu spalten.

Penicillium glaucum wächst auf einer 2-procentigen Alaninlösung, welche mit Nährsalzen versetzt ist, recht schlecht. Etwas besser entwickelt sich *Aspergillus niger*, und dabei findet eine partielle Vergärung statt, wie folgende Beobachtung zeigt:

1 g *r*-Alanin wurde in 50 ccm Wasser gelöst, dazu 1 ccm einer Salzlösung zugegeben, die in 100 ccm 0.1 g Kaliumphosphat und 0.02 g Magnesiumsulfat enthielt. Als die sterilisirte Lösung mit Sporen von *Aspergillus niger* geimpft worden war und bei 33° im Brutschrank stehen blieb, begann schon nach einem Tage die Mycelbildung. Nach 15 Tagen war eine ziemlich starke Pilzdecke mit reichlicher Conidienbildung entstanden. Die bräunlich gefärbte Flüssigkeit wurde jetzt filtrirt, mit Thierkohle entfärbt und eingedampft. Der Rückstand betrug 0.9 g, sodass nur ein kleiner Theil des Alanins vergohren war. Dieses Product, mit der berechneten Menge Salzsäure und Wasser zu 4 ccm gelöst, drehte im 1 dm-Rohr 0.15° nach links. Offenbar war also ein Theil des *d*-Alanins durch den Pilz verzehrt, aber die Spaltung blieb doch sehr unvollkommen, denn sie entsprach nur etwa 10 pCt. des Racemkörpers. Die Aussicht, auf diesem Wege reines *l*-Alanin zu gewinnen, ist also nicht sehr gross, und die zuvor beschriebene chemische Methode dürfte deshalb den Vorzug verdienen.

Benzoylirung der *l*-Asparaginsäure.

Beim Schütteln einer Lösung von Asparaginsäure in Natronlauge oder Pyridin mit Benzoylchlorid liess sich kein Benzoylderivat erhalten. Besser war das Resultat, als die wässrige Lösung der Säure zur Anwendung kam; nur ist man hier genöthigt, bei starker Verdünnung zu arbeiten, und die Ausbeute lässt auch noch viel zu wünschen übrig. Sehr befriedigend war letztere bei Zusatz von Bicarbonat.

Man suspendirt 15 g käufliche Asparaginsäure in 250 ccm Wasser, setzt 83 g Natriumbicarbonat hinzu und trägt dann unter dauerndem

kräftigem Schütteln allmählich 45 g Benzoylchlorid ein. Unter Kohlensäureentwicklung geht dasselbe in Lösung, und die Reaction kann in $\frac{1}{4}$ —1 Stunde zu Ende geführt werden. Die schwach getrübe Flüssigkeit wird jetzt filtrirt, mit 90 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 versetzt und der Niederschlag nach einigem Stehen in Eiswasser filtrirt, getrocknet und dann zur Entfernung der Benzoesäure wiederholt mit Ligroin ausgekocht. Die zurückbleibende Benzoylasparaginsäure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. An der Luft getrocknet, ist die Substanz wasserfrei, wodurch sie sich von der gleich zu beschreibenden racemischen Verbindung scharf unterscheidet.

0.2018 g Sbst.: 0.4132 g CO_2 , 0.0878 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Ber. C 55.70, H 4.64.

Gef. » 55.84, » 4.83.

Sie löst sich in etwa 3—4 Theilen heissem Wasser und in 261 Theilen Wasser von 20° . Aus warmem Wasser krystallisirt sie in Nadeln oder langen, schmalen Blättchen und schmilzt bei 180 — 181° (corr. 184 — 185°) ohne Zersetzung.

In alkalischer Lösung dreht sie das polarisirte Licht nach rechts. Für die quantitative Bestimmung diente eine Lösung, welche mit der für 2 Mol. KOH berechneten Menge Normalkalilauge und Wasser hergestellt war, 9.0167 pCt. Benzoyl-*l*-Asparaginsäure enthielt und das spec. Gewicht 1.0592 besass. Die Drehung betrug bei 20° im 2-Decimeterrohr bei Natriumlicht 7.15° nach rechts. Daraus berechnet sich für Benzoyl-*l*-Asparaginsäure bei Gegenwart von 2 Mol. KOH $[\alpha]_D^{20} = +37.4^\circ$. Merkwürdigerweise ist diese Zahl ebenso gross, wie bei dem activen Benzoylalanin.

r-Benzoylasparaginsäure. Für ihre Bereitung benutzte ich inactive Asparaginsäure, welche nach der Vorschrift von Michael und Wing¹⁾ dargestellt war. Das Verfahren war das gleiche wie bei der activen Verbindung. Die Ausbeute an Benzoylproduct betrug vor dem Umkrystallisiren aus Wasser 85 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde dasselbe zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen, glänzenden, farblosen Platten, welche meist zu dicht verwachsenen Aggregaten vereinigt sind, enthalten im lufttrocknen Zustand 1 Mol. Krystallwasser, welches beim zweistündigen Erhitzen auf 110° völlig entweicht.

0.5718 g Sbst. verloren 0.0644 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.06. Gef. H_2O 7.39.

Die wasserfreie Substanz gab folgende Zahlen:

0.2360 g Sbst.: 0.4816 g CO_2 , 0.0930 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Ber. C 55.70, H 4.64.

Gef. » 55.63, » 4.61.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2984.

Das trockne Product schmilzt bei 161—162° (corr. 164—165°) ohne Zersetzung. Es löst sich in 3—4 Theilen heissem Wasser. Für die Löslichkeit in kaltem Wasser hat man zu unterscheiden zwischen der trocknen und der krystallwasserhaltigen Säure. Die letztere verlangt zur Lösung 664 Theile Wasser von 20° (die Lösung wurde durch sechstündiges Schütteln der fein gepulverten Substanz mit Wasser dargestellt). Die trockne Säure ist dagegen viel leichter löslich. Schüttelt man deshalb die gepulverte, trockne Substanz mit etwa 200 Theilen Wasser, so entsteht zunächst eine klare Lösung, dann aber erfolgt sehr bald die Krystallisation der wasserhaltigen Verbindung. Die im Vergleich zu der activen Substanz geringe Löslichkeit in Wasser sowie der Wassergehalt der Krystalle beweisen, dass die Substanz eine wahre racemische Verbindung und kein mechanisches Gemisch der beiden optischen Formen ist.

Zerlegung der racemischen Benzoylasparaginsäure in die optisch-activen Componenten.

Dieselbe lässt sich ebenfalls mit Brucin ausführen und liefert sogar beide optischen Isomeren im reinen Zustand. Denn die Benzoylasparaginsäure bildet mit der Base ein neutrales und ein saures Salz, von welchen das eine bei der *l*-Verbindung und das andere bei der *d*-Verbindung schwerer löslich ist.

20 g wasserhaltige *r*-Benzoylasparaginsäure werden mit 78 g Brucin (2 Mol.) in 200 ccm Wasser heiss gelöst. Beim 12—15-stündigen Stehen der abgekühlten Lösung scheiden sich farblose Nadeln oder Blättchen ab, welche meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Sie bestehen der Hauptmenge nach aus dem Brucinsalz der Benzoyl-*l*-asparaginsäure, welches aber erst durch häufig wiederholtes Umlösen aus heissem Wasser von dem Isomeren getrennt werden kann. Bei der vierten Krystallisation aus 200 ccm Wasser trat schon ein deutlicher Unterschied hervor; denn zuerst schieden sich grosse Prismen oder Tafeln ab, und die abgossene Mutterlauge lieferte dann beim mehrstündigen Stehen feine, glänzende, meist kugelig vereinigte Nadeln. Diese Erscheinung wiederholte sich beim weiteren Umkrystallisiren der grossen Tafeln, und erst nach dreimaliger Krystallisation war das Salz ganz rein. Die Ausbeute betrug ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Zur Isolirung der Benzoylasparaginsäure wurden 25 g des Brucinsalzes in 200 ccm Wasser warm gelöst, mit 50 ccm Normal-Kalilauge versetzt, auf 0° abgekühlt, filtrirt, die Mutterlauge mit 50 ccm Normal-Salzsäure versetzt und unter stark vermindertem Druck eingedampft. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das Product schmolz bei $180-181^{\circ}$ (corr. $184-185^{\circ}$) und zeigte unter denselben Bedingungen, wie sie oben beschrieben sind, auch das Drehungsvermögen der Benzoyl-*l*-asparaginsäure (gefunden $[\alpha]_D^{20} = +37.4^{\circ}$).

Verwandlung der Benzoylverbindung in *l*-Asparaginsäure.

Die Spaltung findet vollständig statt, wenn die Benzoylverbindung mit der achtfachen Menge 10-procentiger Salzsäure $2\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt wird. Die abgeschiedene Benzoesäure wird ausgeäthert, und beim Verdampfen der wässrigen Lösung bleibt das Chlorhydrat der Asparaginsäure zurück. Löst man dasselbe in wenig Wasser und versetzt mit der berechneten Menge Normal-Kalilauge, so scheidet sich in der Kälte die Asparaginsäure ab. Zum Vergleich mit der gewöhnlichen, natürlichen Verbindung wurde die optische Untersuchung in alkalischer Lösung ausgeführt.

Eine Lösung vom Gewicht 11.5923 g, welche 0.3853 g Substanz und 3 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd enthielt und das spec. Gewicht 1.0394 besass, drehte im 2-Decimeterrohr bei 20° das Natriumlicht 0.155° nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = -2.24^{\circ}$.

Zum Vergleich wurde reine, käufliche Asparaginsäure (aus gewöhnlichem Asparagin), welche nochmals aus Wasser umkrystallisirt und deren Reinheit durch eine Stickstoffbestimmung und durch Alkalimetrie controllirt war, zunächst ganz unter den gleichen Bedingungen untersucht:

Eine Lösung von 13.2857 g, welche 0.4454 g Substanz und 3 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd enthielt und das spec. Gewicht 1.0398 besass, drehte bei 20° im 2-Decimeterrohr das Natriumlicht 0.165° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -2.37^{\circ}$.

Dann wurden noch zwei weitere Versuche bei grösserer Concentration und mit 2 Mol.-Gew. Base ausgeführt. Sie zeigen, dass mit steigender Concentration die spezifische Drehung abnimmt:

1. Eine Lösung von 20.4814 g, welche 1.2290 g Substanz und 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd enthielt und das spec. Gewicht 1.0521 besass, drehte bei 20° im 2-Decimeterrohr das Natriumlicht 0.24° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -1.9^{\circ}$.

2. Eine Lösung von 12.3382 g, welche 1.1382 g Substanz und 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd enthielt und das spec. Gewicht 1.0811 besass, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr das Natriumlicht 0.23° nach links. Mithin $[\alpha]_D^{20} = -1.15^{\circ}$.

Diese Werthe stimmen leidlich überein mit den Angaben von Pasteur¹⁾ über die spezifische Drehung des asparaginsäuren Natriums.

¹⁾ Ann. d. Chem. 82, 328.

welche er für eine 13-procentige Lösung bei 12° und für weisses Licht -2.23° fund. Sie weichen dagegen stark von den Angaben A. Becker's¹⁾ ab. Letzterer fand unter Bedingungen, wie die oben innegehaltenen, und bei einem Natriumgehalt, welcher von 1—5 Mol.-Gew. schwankte, die specifische Drehung der Asparaginsäure $[\alpha]_D = -9.04$ bis -9.07° .

Da zur Zeit von Becker's Untersuchung für die Darstellung der Asparaginsäure eine bequeme Methode fehlte, so ist zu vermuthen, dass er ein unreines, vielleicht asparaginhaltiges Material für seine Bestimmungen benutzt hat.

Benzoyl-*d*-asparaginsäure: Dieselbe befindet sich in den Mutterlaugen, aus welchen das benzoyl-*l*-asparaginsäure Brucin auskrystallisirt ist. Zu ihrer Reinigung dient, wie schon erwähnt, das saure Brucinsalz. Um dasselbe darzustellen, ist es aber zunächst nöthig, die Benzoylasparaginsäure aus den Laugen zu isoliren. Das geschah, wie bei dem obigen Versuch, durch Fällen des Brucins mit überschüssiger Kalilauge, Ansäuern des Filtrats mit der entsprechenden Menge Salzsäure und Concentriren durch Eindampfen im Vacuum. Aus den Mutterlaugen des obigen Versuches wurden im Ganzen 11 g trockne Benzoylasparaginsäure zurückgewonnen.

Als 10,3 g davon mit 20,3 g Brucin (1 Mol.) in 100 ccm heissem Wasser gelöst waren, schied sich beim längeren Stehen der erkalteten Flüssigkeit das saure Brucinsalz in kleinen, hübsch ausgebildeten Prismen ab. Das Salz wurde zunächst dreimal aus je 150 ccm Wasser umkrystallisirt. Seine Menge betrug dann 14 g. Da die aus einer Probe regenerirte Benzoyl-*d*-asparaginsäure bei der optischen Untersuchung noch etwas zu schwaches Drehungsvermögen zeigte, so wurde das Salz noch zweimal in der gleichen Art aus Wasser umgelöst. Die jetzt isolirte Benzoyl-*d*-asparaginsäure schmolz bei 180—181° (corr. 184—185°) und hatte auch das Drehungsvermögen des optischen Antipoden.

0,523 g Substanz wurde mit 2 Mol.-Gew. KOH und Wasser gelöst; das Gesamtgewicht der Lösung betrug 5,3669 g und das spec. Gewicht 1,065. Sie drehte im 1 dm-Rohr das Natriumlicht 3.9° nach links. Daraus berechnet sich für Benzoyl-*d*-asparaginsäure in alkalischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = -37,6^{\circ}$. Die Differenz mit dem optischen Antipoden (0.2°) liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Zur Umwandlung in die *d*-Asparaginsäure wurde die Benzoylverbindung ebenso behandelt, wie es oben für die optisch-isomere Substanz beschrieben ist. Die so erhaltene Asparaginsäure ist zweifellos identisch mit der von Piutti aus dem rechtsdrehenden Asparagin

¹⁾ Diese Berichte 14, 1037.

erhaltenen. Für die optische Bestimmung wurde hier die salzsaure Lösung benutzt.

0.3419 g Substanz wurden mit 3 Mol.-Gew. Salzsäure gelöst; das Gesamtgewicht der Lösung betrug 8.2273 g, das spec. Gewicht 1.032 und die Drehung bei 20° im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht 1.09° nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = -25.5^\circ$.

Zum Vergleich diente natürliche *l*-Asparaginsäure, welche unter denselben Bedingungen folgendes Resultat gab:

0.3455 g Substanz wurden mit 3 Mol.-Gew. Salzsäure gelöst; das Gesamtgewicht der Lösung betrug 8.2749, das spec. Gewicht 1.033 und die Drehung bei 20° im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht 1.107° nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = +25.7^\circ$.

Ein zweiter Versuch bei grösserer Concentration (Procentgehalt 8.8173 und spec. Gewicht 1.0705) aber sonst gleichen Bedingungen gab $[\alpha]_D^{20} = +26.47$.

Dieser Werth nähert sich sehr der alten von Pasteur¹⁾ angegebenen Zahl 27.86, welche ungefähr bei gleicher Concentration der Lösung, aber für weisses Licht (Uebergangsfarbe) gefunden wurde.

Stark abweichend sind dagegen wieder die Werthe, welche Becker²⁾ gefunden hat. Ueber die vermuthliche Ursache dieser Differenz habe ich mich oben ausgesprochen.

Benzoylglutaminsäure.

Die Benzoylirung der Glutaminsäure lässt sich, ebenso wie bei der Asparaginsäure, mit recht befriedigender Ausbeute auf nassem Wege mit Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat ausführen. Verwendet man die racemische Glutaminsäure, so ist selbstverständlich auch das Benzoylderivat racemisch. Bei Benutzung von optisch-activer, natürlicher Glutaminsäure findet dagegen eine Complication statt, indem ein Theil des Productes während des chemischen Vorganges racemisirt wird und mithin ein Gemenge von activem und racemischem Benzoylkörper erhalten wird.

Racemische Benzoylglutaminsäure: 10 g racemische Glutaminsäure werden mit 46 g Natriumbicarbonat in 150 ccm Wasser eingetragen und geschüttelt, bis die Säure in Lösung gegangen ist; ein Theil des Bicarbonats bleibt dabei ungelöst. Dazu fügt man allmählich unter dauerndem, starkem Schütteln 30 g Benzoylchlorid. Im Laufe von $\frac{3}{4}$ —1 Std. kann die Operation bei Zimmertemperatur beendet werden. Benzoylchlorid und Bicarbonat gehen während derselben in Lösung, und die Flüssigkeit ist zum Schluss nur schwach getrübt. Jetzt wird dieselbe filtrirt und mit 50 ccm Salzsäure vom

¹⁾ Ann. d. Chem. 82, 325.

²⁾ Diese Berichte 14, 1038.

spec. Gewicht 1.19 angesäuert. Dabei scheidet sich sofort eine reichliche Menge von Benzoesäure ab, beim Abkühlen in Eis und längerem Stehen krystallisirt in der Regel auch der grösste Theil der Benzoylglutaminsäure. Da aber zuweilen die Krystallisation ausbleibt, so empfiehlt es sich, jedenfalls die wässrige Mutterlauge unter stark vermindertem Druck einzudampfen und dann wieder abzukühlen. Das Gemisch von Benzoesäure und Benzoylglutaminsäure wird nach dem Trocknen wiederholt mit Ligroin ausgekocht, wobei die Benzoesäure in Lösung geht. Die Ausbeute an Benzoylglutaminsäure beträgt ca. 80 pCt. der Theorie. Das Product wird zur Reinigung aus 4 Theilen heissem Wasser umkrystallisirt. Die farblosen, langen, schmalen Blättchen, welche öfters kugelig verwachsen sind, enthalten nach dem Trocknen an der Luft 1 Mol. Krystallwasser, welches im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, dagegen bei 80° im Vacuum schon innerhalb 2 Stdn. völlig entweicht.

0.5769 g Sbst. verloren: 0.0369 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO₃ + H₂O. Ber. H₂O 6.69. Gef. H₂O 6.40.

Die Analyse des getrockneten Productes ergab:

0.1714 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

0.2015 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 764 mm).

C₁₃H₁₃NO₃. Ber. C 57.37, H 5.18, N 5.58.

Gef. » 57.41, » 5.06, » 5.67.

Die getrocknete Säure schmilzt bei 152—154° (corr. 155—157°) zu einer farblosen Flüssigkeit. Die wasserhaltige Verbindung löst sich in 124 Theilen Wasser von 20°. (Für die Bestimmung diente eine Lösung, welche durch 5-stündiges Schütteln der gepulverten Substanz mit Wasser von 20° hergestellt war.) In Alkohol ist sie leicht löslich.

Ihre Salze mit Kalium, Natrium, Calcium und Baryum sind selbst in kaltem Wasser leicht löslich. Schwer löslich ist das Silber-salz; es krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung beim Wegkochen des Ammoniaks in feinen, farblosen Nadeln.

Wird die optisch-active, natürliche Glutaminsäure in der oben beschriebenen Weise benzoylirt, so beobachtet man zunächst die gleichen Erscheinungen. Aber beim Ansäuern der wässrigen Lösung mit Salzsäure bleibt das leichter lösliche Benzoylproduct in der Mutterlauge, während die Benzoesäure auskrystallisirt. Wird das Filtrat unter stark vermindertem Druck eingedampft, so scheidet sich der Benzoylkörper zunächst als Oel ab, welches aber beim mehrtägigen Stehen krystallinisch erstarrt. Zur Entfernung der beigemengten Benzoesäure wird ebenfalls mit Ligroin ausgekocht. Die Ausbeute an Benzoylkörper beträgt dann 60—65 pCt. der Theorie. Aus heisser, wässriger Lösung scheidet er sich zunächst wieder als Oel aus, wird aber

allmählich, besonders nach dem Einimpfen eines Krystalles, fest. Wie schon erwähnt, ist das Präparat ein Gemisch von activer und racemischer Benzoylglutaminsäure. Das beweist der unconstante Schmelzpunkt, ferner der schwankende Gehalt an Krystallwasser und endlich die optische Untersuchung in alkalischer Lösung. Aus ihrem Resultat wurde in einem Falle das Verhältniss von optisch-activem zu Racem-Körper wie 3:2 festgestellt.

Die theilweise Racemisirung der Glutaminsäure durch Benzoylirung bei niederer Temperatur ist beachtenswerth und scheint durch besondere Verhältnisse bedingt zu sein. Denn bei der Benzoylirung der activen Asparaginsäure und des activen Alanins wurde nichts Aehnliches beobachtet.

Spaltung der racemischen Benzoylglutaminsäure in die optischen Componenten.

Obschon die beiden Brucinsalze sehr schön krystallisiren, so sind sie doch für den vorliegenden Zweck wenig geeignet. Bessere Dienste leistet das neutrale Strychninsalz.

Zur Bereitung desselben werden 35 g wasserhaltige *r*-Benzoylglutaminsäure mit 87 g (2 Mol.) gepulvertem Strychnin in 450 ccm heissem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten beginnt langsam die Krystallisation. Nach 20-stündigem Stehen im Eisschrank wird die Masse abgesaugt und wieder in 500 ccm heissem Wasser gelöst. Die Krystallisation erfolgt jetzt in der Kälte rascher, sodass nach 6-stündigem Stehen im Eisschrank filtrirt werden kann. Man wiederholt die Krystallisation aus der gleichen Menge Wasser noch zweimal, wobei es vortheilhaft ist, beim Auflösen einige Gramm gepulvertes Strychnin der Flüssigkeit zuzusetzen und dann zu filtriren. Bei jeder Operation werden die Krystalle des Salzes schöner, zur völligen Reinigung ist es aber nöthig, dieselben noch zweimal umzukrystallisiren, wozu wegen der geringeren Menge 400 ccm Wasser anreichen. Das Salz bildet schliesslich feine, farblose, lange, schmale Blättchen, welche vielfach kugelförmig verwachsen sind. Die Ausbeute betrug zum Schluss 21 g, während theoretisch 60 g trocknes, actives, neutrales, benzoylglutaminsaures Strychnin der Menge der racemischen Verbindung entsprachen.

Die dem Salze zu Grunde liegende Benzoylverbindung entspricht der *l*-Glutaminsäure und ich bezeichne sie deshalb als

Benzoyl-*l*-glutaminsäure.

Zur Darstellung der freien Säure werden 20 g des Salzes in 400 ccm heissem Wasser gelöst, mit 48 ccm Normal-Kalilauge versetzt und das abgeschiedene Strychnin nach guter Abkühlung filtrirt. Die Mutterlange wird mit 52 ccm Normal-Salzsäure angesäuert und im

Vacuum stark eingedampft. Beim Abkühlen der concentrirten Lösung scheidet sich die active Benzoylglutaminsäure zunächst als sähes Oel ab, welches aber bei 0° nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute beträgt 4.6 g. Zur Reinigung wird sie aus heissem Wasser, wovon weniger, als zwei Theile zur Lösung genügen, umkrystallisirt. Sie scheidet sich beim Erkalten langsam in meistens dreieckig geformten Blättchen oder compacten Aggregaten aus, die keine scharfe Umgrenzung zeigen. An der Luft getrocknet, enthält die Säure kein Krystallwasser.

0.17 g Sbst.: 0.3584 g CO₂, 0.0851 g H₂O.

C₁₃H₁₃NO₄. Ber. C 57.87, H 5.18.

Gef. » 57.49, » 5.56.

Sie schmilzt bei 128–130° (corr. 130–132°), mithin 25° niedriger, als die racemische Verbindung. Von dieser unterscheidet sie sich auch durch die viel grössere Löslichkeit in Wasser. Denn sie löst sich bei 20° schon in 21 Theilen und beim Kochen in weniger, als 2 Theilen. Die wässrige Lösung dreht rechts.

Eine Lösung von 10.6982 g, die 0.5132 g Substanz enthielt und das spec. Gewicht 1.0114 besass, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr das Natriumlicht 1.34° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +13.81^\circ$. In alkalischer Lösung dreht sie dagegen nach links.

1.0868 g, mit 2 Mol.-Gew. KOH gelöst, sodass das Gewicht der Lösung 11.4223 g und das spec. Gewicht 1.0588 betrug, drehten im 2 dm-Rohr das Natriumlicht 3.77° nach links. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20}$ in alkalischer Lösung zu -18.7° . Eine stärkere Drehung wurde nicht erhalten, wenn auch das Strychninsalz noch öfters, als oben angegeben, umkrystallisirt war, woraus man schliessen darf, dass die untersuchte Säure rein war.

Verwandlung der Benzoylverbindung in die *l*-Glutaminsäure: 1.5 g wurden mit 12 cem 10-procentiger Salzsäure 3½ Stdn. auf 100° erhitzt, die in Freiheit gesetzte Benzoësäure ausgeäthert und die salzsaure Lösung im Vacuum verdampft. Eine kleine Menge von Benzoylglutaminsäure war noch unzersetzt und mit der Benzoësäure in den Aether gegangen. In Folge dessen betrug die Ausbeute an salzsaurer Benzoylglutaminsäure nur 0.9 g, während 1.1 g berechnet sind. Das Chlorhydrat wurde mit der berechneten Menge Normal-Kalilauge zerlegt und die abgeschiedene Säure aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie schied sich beim Erkalten in feinen, schillernden Blättchen ab und wurde für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.2063 g Sbst.: 0.3074 g CO₂, 0.1129 g H₂O.

C₅H₉NO₄. Ber. C 40.82, H 6.12.

Gef. » 40.64, » 6.08.

Die Säure schmolz beim raschen Erhitzen gleichzeitig mit einem Präparat von Glutaminsäure aus Casein bei 208° (corr. 213°) unter Zersetzung. Die Abweichung der Angaben von E. Schulze¹⁾ erklärt sich durch die Zersetzung. Für die optische Untersuchung diente die salzsaure Lösung, welche bekanntlich viel stärker dreht, als die freie Glutaminsäure.

0.2863 g *l*-Glutaminsäure wurden mit der äquimolekularen Menge Salzsäure in Wasser gelöst. Die Flüssigkeit, welche 5.4078 g wog, das spec. Gewicht 1.0233 hatte und 5.3011 pCt. Glutaminsäure enthielt, drehte im 1 dm-Rohr das Natriumlicht 1.63° nach links, woraus sich in äquimolekularer salzsaurer Lösung $[\alpha]_D^{20} = -30.05^{\circ}$ berechnet.

Zum Vergleich diente eine *d*-Glutaminsäure aus Casein. Eine Lösung von 12.1308 g, welche 0.65 g oder 5.3583 pCt. *d*-Glutaminsäure mit der äquivalenten Menge Salzsäure enthielt und das spec. Gewicht 1.0237 hatte, drehte im 2 dm-Rohr das Natriumlicht 3.34° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20}$ in äquimolekularer salzsaurer Lösung $+30.45^{\circ}$.

Schulze und Bosshard²⁾ geben einen etwas höheren Werth 31.1° an, aber sie haben eine erheblich grössere Menge von Salzsäure angewandt, wodurch die kleine Differenz wahrscheinlich ihre Erklärung findet. Stark abweichend ist dagegen die Beobachtung von Scheibler³⁾ $[\alpha]_D = +25.5^{\circ}$.

Benzoyl-*d*-glutaminsäure.

In den Mutterlaugen, welche von der Gewinnung des benzoyl-*l*-glutaminsäuren Strychnins herrühren, befindet sich alle Benzoyl-*d*-glutaminsäure, selbstverständlich neben einer geringeren Menge des optischen Isomeren. Wird daraus die Säure in Freiheit gesetzt, so scheidet sich zuerst die schwerer lösliche racemische Verbindung ab, und aus der Mutterlauge lässt sich dann die Benzoyl-*d*-glutaminsäure durch blosse Krystallisation in fast reinem Zustand gewinnen. Dem entspricht folgende Vorschrift:

Die erwähnten Mutterlaugen, welche noch ungefähr 100 g Strychninsalz enthielten, wurden auf ca. 1 L im Vacuum eingedampft, mit 230 ccm Normal-Kalilauge versetzt, das ausgefällte Strychnin nach mehrstündigem Stehen der Flüssigkeit bei 0° abfiltrirt, das Filtrat mit 240 ccm Normal-Salzsäure übersättigt und im Vacuum auf ca. 150 ccm eingedampft. Beim Erkalten schied sich die racemische Säure ab, und nach gutem Kühlen in Eiswasser betrug ihre Menge

¹⁾ Diese Berichte 16, 314.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 10, 143.

³⁾ Diese Berichte 17, 1728.

20 g. Als die Mutterlauge im Vacuum weiter stark eingedampft war, schied sich beim Stehen in der Kälte die active Säure als dickes Oel und der Rest des Racemkörpers in Krystallen ab. Das Oel konnte größtentheils von den letzteren mit wenig Wasser abgeschlämmt werden; der Rest, welcher an den Krystallen haftete, wurde sammt den letzteren in wenig heissem Wasser gelöst, dann der Racemkörper durch Abkühlen wieder ausgeschieden und die Mutterlauge von Neuem zur Gewinnung des activen Productes eingedampft. Das Oel verwandelte sich im Laufe von 24 Stunden oder rascher beim Einimpfen von Kryställchen des activen Körpers in eine krystallinische Masse. Ihre Menge betrug 7.2 g. Das Präparat war gelb gefärbt, und da Thierkohle die Farbe nicht wegnimmt, so wurde es zur Reinigung in heissem Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von zweifach-basischem Bleiacetat versetzt. Das hierbei ausfallende Bleisalz ist zunächst undeutlich krystallinisch, verwandelt sich aber beim längeren Stehen mit der Mutterlauge in schöne Nadelchen. Es wurde filtrirt, dann in heissem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das farblose Filtrat im Vacuum bis auf einige Cubikcentimeter eingedampft. Beim längeren Stehen in der Kälte schieden sich jetzt feine, seidenglänzende Nadelchen aus, welche meist zu concentrischen Aggregaten vereinigt waren und die Flüssigkeit breitartig erfüllten. Das Präparat war noch nicht ganz frei von Racemkörpern; nach der optischen Bestimmung enthielt es von letzterem etwa 10 pCt. Eine Lösung von 11.5133 g, die 1.0715 g Substanz mit 2 Mol.-Gew. KOH enthielt und das spec. Gewicht 1.0571 hatte, drehte bei 20° im 2 dm-Rohr das Natriumlicht 3.38° nach rechts. Mithin $[\alpha]_D^{20} = +17.18^\circ$, während bei der reinen Benzoyl-*l*-glutaminsäure -18.7° gefunden wurden.

Die Verunreinigung verrieth sich auch im Schmelzpunkt, denn die Substanz sinterte zwar stark bei 128°, war aber erst bei 137—139° vollständig geschmolzen.

Da eine völlige Entfernung des Racemkörpers durch blosse Krystallisation nicht zu erwarten war und auch kein anderes Salz mit einer activen Base gefunden wurde, welches die völlige Reinigung dieser Benzoyl-*d*-glutaminsäure ermöglicht hätte, so wurde das Präparat zur Darstellung der *d*-Glutaminsäure selbst benutzt, welche sich leicht als schwer lösliches Hydrochlorat von der kleinen Menge des Racemkörpers trennen lässt.

Synthetische *d*-Glutaminsäure.

2.5 g der oben erwähnten, noch etwas verunreinigten Benzoylverbindung wurden mit 20 ccm 10-procentiger Salzsäure 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann die Benzoësäure ausgeäthert und die salz-

saure Lösung im Vacuum eingedampft. Der bald krystallinisch werdende Rückstand wurde aus 20-procentiger, heisser Salzsäure umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 1.2 g und nach nochmaligem Umkrystallisiren aus derselben Salzsäure 0.8 g. In wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Normal-Kali versetzt, gab das Salz die freie α Glutaminsäure, welche nach dem Abkühlen in Eis filtrirt und nochmals aus Wasser umkrystallisirt wurde. Das Präparat zeigte dann beim raschen Erhitzen denselben Zersetzungspunkt 208° (corr. 213°) wie die natürliche Glutaminsäure und ebenso in salzsaurer Lösung das Drehungsvermögen der letzteren.

Eine Lösung von 6.4137 g, die 0.3036 g Glutaminsäure und 1 Mol.-Gew. Salzsäure enthielt und das spec. Gewicht 1.0203 besass, drehte bei 20° im 1 dm-Rohr das Natriumlicht 1.49° nach rechts. Daraus berechnet sich $[\alpha]_{D}^{20} = +30.85^{\circ}$, während für die natürliche Glutaminsäure aus Casein $+30.45^{\circ}$ gefunden wurden.

Versuch zur Spaltung der Hippursäure.

Obchon die Säure kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, schien es mir doch nicht überflüssig, ihr Verhalten gegen die optisch-activen Basen zu prüfen. Zur Anwendung kamen Morphin, Strychnin, Chinin und Brucin, von welchen nur die beiden letzteren krystallisirte Salze lieferten. Besonders schön ist die Brucinverbindung.

Löst man 10 g Hippursäure und 26 g der Base in 30 cem heissem Wasser, so scheidet sich aus der dicken Flüssigkeit nach dem Erkalten im Laufe von einigen Stunden ein dicker Brei von Krystallen ab, welcher aus mikroskopisch kleinen, unregelmässig begrenzten Blättchen besteht. Nach nochmaliger Krystallisation aus derselben Menge Wasser werden grosse, aber sehr dünne, meist sechseckige Blätter erhalten. Das Salz wurde viermal aus Wasser umkrystallisirt, wobei die schliesslich erhaltene Ausbeute auf etwa $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Menge zurückging. Die daraus regenerirte Hippursäure zeigte den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials und in alkalischer Lösung keine wahrnehmbare Drehung.

Zur Darstellung des Chininsalzes wurden 3 g Hippursäure mit 6.3 g Chinin in 150 cem Wasser heiss gelöst. Beim Erkalten fiel zunächst ein Oel aus, welches aber nach einigem Stehen zu kugeligen Krystallaggregaten erstarrte. Das Salz wurde noch zweimal aus Wasser umkrystallisirt und dann die Hippursäure regenerirt. Sie war ebenfalls optisch-inactiv. Es scheint also auf diesem Wege eine Verwandlung der Hippursäure in optisch-active Formen nicht möglich zu sein, was mit den geltenden theoretischen Anschauungen im Einklang steht.

Spaltung des Benzoyltyrosins.

Im Gegensatz zum Tyrosin selbst bildet die von Erlenmeyer jun. synthetisch dargestellte, racemische Benzoylverbindung¹⁾ mit den Alkaloiden beständige Salze. Von diesen scheint mir gleichfalls das Brucinsalz für die Darstellung der optisch-activen Formen am meisten geeignet zu sein. Dasselbe fällt aus heissem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, beim Erkalten zunächst als zäher Syrup aus, aber beim längeren Stehen bilden sich auch Krystalle, und durch systematisches Lösen und Abkühlen liess sich daraus in erheblicher Menge ein krystallisiertes Salz darstellen, welches, mit Alkali zerlegt, actives Benzoyltyrosin lieferte. Dasselbe schmolz bei 163–164° (corr. 166–167°), d. i. mehr als 20° niedriger, als die racemische Verbindung und zeigte in alkalischer Lösung die spezifische Drehung + 18,8°.

Ueber seine Verwandlung in actives Tyrosin, sowie über die Versuche zur Isolirung des optischen Antipoden hoffe ich bald Näheres mittheilen zu können. Ferner beabsichtige ich, das neue Verfahren auch für die Spaltung des racemischen Leucins und einiger anderer, synthetischer Amidosäuren zu benutzen.

Bei obigen Versuchen habe ich mich der eifrigen und geschickten Hilfe des Hrn. Dr. F. Hübner erfreut, wofür ich demselben besten Dank sage.

389. LeRoy W. McCay: Ueber die Sulfoxyarsensäuren.

(Eingegangen am 12. August.)

I.

Die Einwirkung der Alkalihydroxyde auf Arsenpentasulfid.

Nach Berzelius löst sich Arsenpentasulfid in wässrigen Alkalien zu Alkaliarseniat und Alkalisulfarseniat. Diese Behauptung von Berzelius muss auf einer falschen Beobachtung beruhen, denn in einer frisch hergestellten Lösung von Arsenpentasulfid in Alkalihydroxyd ist es mir niemals gelungen, die Anwesenheit von Arsensäure sicher nachzuweisen. Setzt man nämlich zu einer solchen Lösung (der Versuch lässt sich am bequemsten mit einer ammoniakalischen Lösung von Arsenpentasulfid ausführen) Ammoniumchlorid und dann Magnesiämischung hinzu, so fällt nichts aus. Wird die ursprüngliche Lösung aber mit etwas Arsensäure versetzt und dann mit Magnesiämischung

¹⁾ Diese Berichte 30, 2981 und Ann. d. Chem. 307, 138.

geprüft, so bekommt man sofort einen Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Arseniat.

Dass bei der Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf Arsenpentasulfid eine Lösung erhalten wird, die neben Ammoniumsulfarseniat bedeutende Mengen von Ammoniummonosulfoxyarseniat enthält, habe ich schon dargethan:



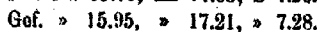
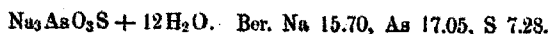
Weitere Experimente mit Kalium- und Natrium-Hydroxyd haben mich überzeugt, dass auch in diesen Fällen ein sulfarsensaures und ein sulfoxyarsensaures Salz entstehen:



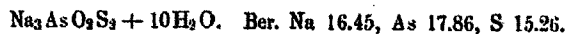
Die Reaction ist aber keine glatte, denn bei der Auflösung von Arsenpentasulfid in warmen sowohl als auch in kalten Alkalien bildet sich stets etwas disulfoxyarsensaures Salz. Gegenwärtig bin ich nicht im Stande, den Bildungsprocess dieses Alkalidisulfoxyarseniats zu erklären.

Versuch.

Ungefähr 7 g Arsenpentasulfid wurden in Natronlauge (10 g NaOH auf 100 cem Wasser) gelöst. Die Lösung wurde mit Strontiumchlorid²⁾ versetzt, gut geschüttelt und etwa 24 Stunden lang stehen gelassen. Der unreine Niederschlag von Strontiummonosulfoxyarseniat, resp. Natrium-Strontium-Monosulfoxyarseniat, wurde mit Sodalösung gekocht, das unlösliche Strontiumcarbonat abfiltrirt und das tertiäre Natriummonosulfoxyarseniat aus dem Filtrate mittels Alkohol gefällt. Erhalten etwa 4 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$.



Aus dem Filtrat vom Strontiumsalz wurde mit Baryumchlorid die Disulfoxyarsensäure als Baryumdisulfoxyarseniat gefällt. Das trockne Salz wurde mittels Sodalösung in die entsprechende Natriumverbindung verwandelt und diese, gerade wie beim Natriummonosulfoxyarseniat, aus der Lösung mit Alkohol niedergeschlagen. Erhalten etwas über 1 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.



Bei der Einwirkung von Calcium-, Strontium- und Baryum-Hydroxyd auf Arsenpentasulfid entstehen auch sulfarsensaure und sulfoxy-saure Salze.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 15, 476.

²⁾ McCay, Ueber die Trennung der Sulfoxyarsensäuren, Chemiker-Zeitung 21, No. 50.

II.

Die Darstellung von Natrium monosulfoxyarseniat aus einer mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure.

Wird eine ziemlich verdünnte Lösung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich, wie ich schon vor einigen Jahren gezeigt habe, freie Monosulfoxyarsensäure¹⁾. Neuerdings ist es mir gelungen, aus einer solchen mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung von Arsensäure diese interessante Sulfoxyarsenverbindung zu isoliren, und zwar in Form des tertiären Baryum-, resp. des tertiären Natrium-Salzes. Die zur Isolirung dieser Salze angewandte Methode gründet sich auf folgende Thatsachen:

1. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Arsensäure, die man eine Zeit lang mit Schwefelwasserstoff behandelt hat, etwas fein verriebenen Asbest binzu und lässt durch die Flüssigkeit einen stürmischen Luftstrom hindurchtreichen, so wird aller noch vorhandener Schwefelwasserstoff entfernt, das Gemenge von Arsenpenta-sulfid, Arsentrisulfid und Schwefel ballt sich zusammen und durch schnelles Filtriren bekommt man ein fast klares Filtrat.

2. Schüttelt man dieses Filtrat mit Magnesiumoxyd und lässt es stehen, so fällt die vom Schwefelwasserstoff unangegriffene Arsensäure als Magnesiumarseniat nieder, während das Magnesiummonosulfoxyarseniat in Lösung bleibt.

3. Die Lösung von Magnesiummonosulfoxyarseniat, mit Kalilauge behandelt, liefert Magnesiumhydroxyd und Kaliummonosulfoxyarseniat. Letzteres wird mittels Baryumhydroxyd in unreines tertiäres Baryum-salz verwandelt, welches durch Kochen mit Sodalösung in das correspondirende Natriumsalz übergeführt werden kann. Aus der vom Baryumcarbonat abfiltrirten Flüssigkeit schlägt Alkohol, bis zu beginnender Trübung zugesetzt, nach Verlauf einiger Stunden das tertiäre Natriummonosulfoxyarseniat in schönen, reinen Krystallen nieder.

Die arsenige Säure, die beim Zerfall eines Theils der Monosulfoxyarsensäure entsteht, bleibt im Verlaufe der verschiedenen Operationen gelöst.

Versuch.

10 g $H_3AsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ wurden in einer grossen Flasche in 1 L Wasser gelöst und eine Stunde lang mit einem raschen Strom von Schwefelwasserstoff behandelt. Nach Abstellen des Gases und nachdem die Lösung, aus der sich in reichlicher Menge Schwefelarsen und Schwefel ausgeschieden hatten, etwa zwanzig Minuten gestanden hatte, wurde fein verriebener Asbest in die Flasche gebracht und ein

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 10, 459.

stürmischer Luftstrom fünfzehn Minuten lang durch die Flüssigkeit hindurchgesaugt. Wegen der allmählichen Zersetzung der Monosulfoxyarsensäure in arsenige Säure und Schwefel, wurde die mittels der Saugpumpe von Arsenpentasulfid, Arsentrisulfid und Schwefel befreite Flüssigkeit sofort in einem vorher mit viel Magnesiumoxyd beschickten Filtrirkolben aufgefangen. Der gut verkorkte Kolben wurde heftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen, das unlösliche Magnesiumarseniat wurde sodann abfiltrirt und aus dem Filtrate das an die Monosulfoxyarsensäure gebundene Magnesium mit Kalilauge niedergeschlagen. Nach längerem Stehen wurde das Magnesiumhydroxyd durch Filtration entfernt und dann mit Baryumhydroxyd die Monosulfoxyarsensäure gefällt. Das bei Zimmertemperatur getrocknete Baryumsalz wurde mit einer hinreichend concentrirten Sodalösung gekocht, das gebildete Baryumcarbonat hierauf entfernt und das tertiäre Natriummonosulfoxyarseniat durch Zusatz von Alkohol zum Filtrate in schönen, langen, nadelförmigen Krystallen gewonnen. Ausbeute 6 g $\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Na}_3\text{AsO}_3\text{S} + 12\text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 15.70, As 17.05, S 7.28.

Gef. » 15.86, » 17.14, » 7.22.

Eine reine, wässrige Lösung von Monosulfoxyarsensäure lässt sich leicht und schnell auf folgende Weise bereiten:

Man reibt Baryummonosulfoxyarseniat¹⁾ (etwa 1 g) mit Wasser zu einem zarten Schlamm zusammen, spült den Schlamm in einen Kolben, verdünnt die Flüssigkeit auf 200 ccm, versetzt sie mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure und schüttelt sie heftig. Das Filtrat vom Baryumsulfat ist klar, stark sauer und bleibt, besonders wenn man es mit einer Kältemischung umgiebt, längere Zeit intact.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf mit Mineralsäuren schwach angesäuerte Lösungen von Natriumarseniat entstehen auch zuweilen kleine Mengen von Preis' Disulfoxyarsensäure²⁾. Ueber diese auffällige Bildungsart der Preis'schen Säure hoffe ich, bald nähere Mittheilungen machen zu können.

Princeton, N. J., U. S. A., 1. August 1899.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 20, No. 75. Weinland und Rumpf, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 54.

²⁾ Ann. d. Chem. 257, 184.

390. W. Manthey: Ueber Bromtruxon aus α -Bromalozimmtsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Gelegentlich seiner Darstellung von Truxon aus Alloximmtsäure hat C. Liebermann ¹⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass die von Leuckart ²⁾ vor längerer Zeit durch Behandlung der Glaser'schen β -Bromzimmtsäure (α -Bromalloximmtsäure) mit kalter, concentrirter Schwefelsäure erhaltene und von Leuckart als $C_{17}H_{13}Br_2O_2$ formulierte Verbindung nicht diese Formel besitzen, sondern Monobromtruxon, $(C_9H_5BrO)_x$, sein möchte. Auf Anregung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich nun diese Frage zu entscheiden versucht. Dabei hat sich die Vermuthung Liebermann's in vollem Umfange bestätigt.

Zur Darstellung der Leuckart'schen Verbindung $C_{17}H_{13}Br_2O_2$ wurde nach dessen Angaben verfahren und auch die erste Reinigung nach derselben Vorschrift durch Ausziehen mit Sodalösung und dann mit Alkohol vorgenommen. Die rückständige Substanz wurde dann aber nicht wie von Leuckart durch Umkrystallisiren aus Phenol, sondern aus Chloroform weiter gereinigt. So wurde sie als weisse, mikrokrySTALLINISCHE Blättchen erhalten, die bei 275° noch nicht schmolzen und die übrigen von Leuckart angegebenen Eigenschaften besaßen:

0.2119 g Sbst.: 0.4020 g CO_2 , 0.0520 g H_2O .

0.1685 g Sbst.: 0.1491 g AgBr.

$(C_9H_5BrO)_x$. Ber. C 51.67, H 2.39, Br 38.36.

Gef. » 51.74, » 2.77, » 37.86.

Diese Zahlen stimmen scharf auf Monobromtruxon, während Leuckart im Durchschnitt von 8 Bestimmungen gefunden hatte:

C 50.01, H 2.73, Br 39.40.

Da die Unterschiede beider Formeln nicht gerade besonders gross sind, so war es nöthig, zum Beweise, dass die in Rede stehende Verbindung Bromtruxon sei, sie in das charakteristische Truxon oder Truxen überzuführen.

Leuckart hat schon selbst die Resubstitution seiner Verbindung versucht und ist mittels Zinkstaub und Eisessig zu einer Substanz gelangt, welche er als $C_{17}H_{13}O_2$ bezeichnet. Wahrscheinlich ist.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2096.

²⁾ Diese Berichte 15, 17.

diese Substanz Dihydrotruxon, C_9H_8O , auf welches auch die Analysen Leuckart's:

C_9H_8O . Ber. C 81.81, H 6.06,
Gef. Leuckart » 81.47, 81.79, 81.80, » 5.44, 5.35, 5.45,

leidlich stimmen.

Da mir jedoch die schwächeren Reductionsmittel keine für meinen Zweck brauchbaren Producte gaben, so versuchte ich die Resubstitution und Sauerstoffentziehung gleichzeitig zu bewerkstelligen, indem ich die Substanz mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Rohr 3 Stunden auf 180° erhitze. Nach der Reaction wurde die gebildete Substanz zugleich mit dem rothen Phosphor abfiltrirt, von einer leicht löslichen Substanz durch Ausziehen mit Alkohol getrennt, und dann durch siedendes Cumol dem Phosphor entzogen. Beim Erkalten der Cumollösung fielen hellgelbliche Blättchen aus, welche bromfrei waren und sich ganz wie Truxen verhielten. Sie schmolzen noch nicht bei 330° .

Die Analyse zeigte, dass sie auch die Zusammensetzung des Truxens besitzen:

0.1385 g Sbst.: 0.4798 g CO_2 , 0.0760 g H_2O .

0.1977 g Sbst.: 0.6857 g CO_2 , 0.0989 g H_2O .

$(C_9H_8)_x$. Ber. C 94.73, H 5.27.

Gef. » 94.48, 94.59, » 6.10, 5.28.

Truxen lässt sich am besten identificiren, indem man es nach Liebermann und Bergami¹⁾ zu Tribenzoylenbenzol oxydirt. Die Oxydation meines Truxens mit Chromsäure und Eisessig lieferte in der That diese Verbindung. Sie wurde in den charakteristischen, gelben, bei 360° noch nicht schmelzenden, nur in Cumol löslichen Nadeln erhalten, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe lösen.

Hierdurch ist nachgewiesen, dass das bei Behandlung von α -Bromalloylinsäure mit Schwefelsäure entstehende sodaunlösliche Product von Leuckart thatsächlich Monobromtruxon ist.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Diese Berichte 23, 318 u. 30, 2143.

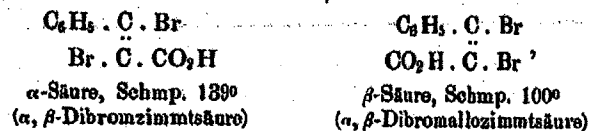
391. Th. Lanser: Ueber die Darstellung von Dibromindon
aus α -Dibromzimmtsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

(KINGEGANGEN AM 31. JULI.)

Von den beiden, bei der Addition von Brom an Phenylpropionsäure entstehenden Dibromzimmtsäuren geht bekanntlich¹⁾ nur die sogenannte β -Säure vom Schmp. 100° beim Verreiben mit concentrirter Schwefelsäure durch Wasseraustritt in Dibromindon über, während die sogenannte α -Dibromzimmtsäure (Schmp. 139°) unverändert bleibt.

Da beide Dibromzimmtsäuren alloisomer sind²⁾,



so schien es denkbar, dass bei energischeren Einwirkungen und namentlich bei der Destillation, ähnlich dem Uebergang der Fumarin Malein-Säure oder der Allozimmtsäure in Zimmtsäure, auch die α -Dibromzimmtsäuren eine Umlagerung erleiden könnte.

Ich habe daher versucht; α -Dibromzimmtsäure, deren Reinheit u. A. dadurch bewiesen war, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure kein Dibromindon mehr gab, durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid umzuwandeln.

Unter gewöhnlichem Druck erfolgte hierbei eine zu starke Verkohlung. Als aber die Destillation der α -Säure mit Phosphorsäureanhydrid im Vacuum (bei ca. 20 mm im Anschütz'schen Vacuumkolben mit angeschmolzener Vorlage) vorgenommen wurde, destillirte sofort mit sehr guter Ausbeute Dibromindon über. An reinem Dibromindon wurden 80 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Das Dibromindon wurde durch seinen Schmp. (123°), sein Aussehen, seine Löslichkeitsverhältnisse, sowie seine Reaction gegen Malonsäureester und Natriumalkoholat identificirt. Eine Analyse erschien diesen Kennzeichen gegenüber überflüssig.

Verfährt man in derselben Weise mit Phenylpropionsäurehydrobromid, welches sich, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, lediglich unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt, so destillirt auch hier, wie ich gemeinsam mit Hrn. S. Schlossberg gefunden habe,

¹⁾ Roser und Haseloff, Ann. d. Chem. 247, 138.

²⁾ Liebermann, diese Berichte 31, 2096.

eine beträchtliche Menge einer orangegelben Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu gelben Nadeln erstarrt. Allem Anschein nach liegt hier das von uns gesuchte Monobromindon vor. Diese Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, selbst in Ligroin löslich. Aus verdünnter Essigsäure lässt sie sich leicht umkrystallisieren und bildet kanariengelbe Nadeln vom Schmp. 64--65°. Der Umstand, dass diese Substanz das sonderbare Verhalten zeigte, sich schon im Exsiccator plötzlich freiwillig zu zersetzen, hat uns bisher an der Ausführung ihrer Analyse verhindert, die wir baldigst nachzuliefern hoffen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

392. Th. Lanser: Ueber eine neue Darstellungsweise der Triphenyltrimesinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Durch die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Tribenzoylbenzol¹⁾ erhielten Gabriel und Michael eine Säure von der Zusammensetzung $C_{27}H_{18}O_6$, welcher sie in Folge der ihr zugeschriebenen Constitution $C_6H_5(C_6H_4 \cdot COOH)_3$ den Namen Phenyltribenzoesäure gaben. Nach dieser Darstellungsweise ist die Säure recht schwer zugänglich. Ich habe ein sehr einfaches Verfahren zu ihrer Darstellung von der Phenylpropionsäure aus gefunden.

Phenylpropionsäure wird zu dem Zweck in überschüssigem Phosphorochlorid gelöst und auf dem Wasserbade auf ca. 90° erwärmt, wobei eine lebhaftere Salzsäureentwicklung auftritt. Bald scheidet sich eine beträchtliche Menge von Krystallen ab. Sobald die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, was nach 15—20 Minuten der Fall ist, filtrirt man die Krystalle ab, streicht sie zur Entfernung des Phosphorochlorids auf Thon und wäscht dann mit Wasser aus. Man erhält so etwa 90 pCt. der angewandten Phenylpropionsäure an der neuen Verbindung.

Die entstandene Substanz ist in kaltem, wässrigem Alkali unlöslich, löst sich aber in kaltem, alkoholischem Kali und nachfolgendem Wasserzusatz in Form eines Kaliumsalzes auf. Sie ist auch unlöslich

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte 11, 1008.

in Alkohol, Aether, Eisessig und schwer löslich in Benzol. Aus Nitrobenzol-Alkohol umkrystallisirt, erhält man sie in farblosen Nadelchen vom Schmp. 256°.

0.2022 g Sbst.: 0.5755 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

0.2058 g Sbst.: 0.5849 g CO₂, 0.0774 g H₂O.

C₂₇H₁₈O₆. Ber. C 77.14, H 3.81.

Gef. » 77.62, 77.51, » 3.94, 4.18

Erwärmt man diese Verbindung mit verdünnter, wässriger Kalilauge, so geht sie in Lösung. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt eine Säure aus, welche alle Eigenschaften der oben erwähnten Phenyltribenzoesäure besitzt. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton; schwer löslich in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 257—259° (nach Gabriel und Michael bei 259—261°). Zur Analyse wurde sie aus heissem Alkohol unter Wasserausatz umkrystallisirt.

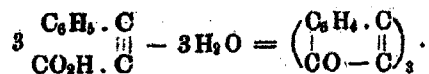
0.1979 g Sbst.: 0.5351 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₂₇H₁₈O₆. Ber. C 73.97, H 4.11.

Gef. » 73.74, » 4.30.

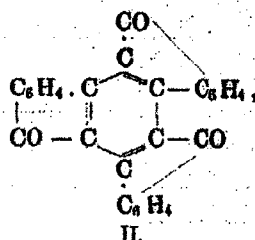
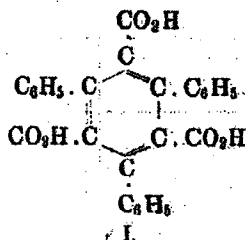
Die Reaction des Phosphoroxychlorids gegen Phenylpropionsäure beruht hier also darauf, dass durch Wasserentziehung zuerst ein partielles Anhydrid einer Säure entsteht, welches beim Lösen in Alkali das verlorene Wasser wieder aufnimmt und in eine Säure von der Zusammensetzung des Ausgangsproductes, der Phenylpropionsäure, übergeht; nur dass die so entstehende Säure nicht mehr Phenylpropionsäure, sondern ein Polymeres derselben ist.

Die von Gabriel und Michael ihrer Phenyltribenzoesäure zugeschriebene Constitution liesse sich nun zwar auch mit meiner Darstellungsmethode in Einklang bringen, falls der Vorgang beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid so wäre, dass zuerst aus der Phenylpropionsäure Tribenzoylbenzol entstände:



Dies ist aber keineswegs der Fall, denn dieser so widerstandsfähige Körper, welcher weder von Phosphoroxychlorid, noch von warmer Kalilösung angegriffen wird, müsste sonst als intermediäres Product bei meiner Reaction auftreten. Dagegen lässt sich für die »Phenyltribenzoesäure« noch an eine andere Formel denken, welche gleich gut ihrer Bildungsweise aus Tribenzoylbenzol wie aus Phenylpropionsäure entspricht und auch mit ihren sonstigen Eigenschaften, namentlich der Abspaltung von Triphenylbenzol bei der Destillation

über Kalk, im Einklang ist. Dies ist die Formel einer »Triphenyltrimesinsäure«.

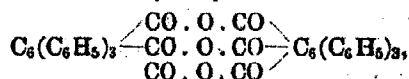


deren Bildung aus 3 Mol. Phenylpropionsäure durch die punktierten Striche in I und aus Tribenzoylenbenzol in derselben Weise in II ersichtlich wird.

Diese Constitutionsformel scheint mir daher vor der bisherigen von Gabriel und Michael den Vorzug zu verdienen; ich schlage deshalb für die Säure den Namen Triphenyltrimesinsäure vor.

Die bei der Darstellung der Triphenyltrimesinsäure entstandene Verbindung ist offenbar ein Anhydrid der Säure. Den Analysenzahlen nach wären aber nur zwei Carboxylgruppen anhydrisirt, während die dritte noch als solche vorhanden sein müsste. Dies stimmt allerdings nicht besonders mit der Unlöslichkeit der Verbindung in kaltem, wässrigem Alkali überein. Die Aufklärung ihrer Constitution muss daher vorbehalten bleiben.

Ein Anhydrid der Triphenyltrimesinsäure,



erhält man leicht, wenn man die Säure auf 200° erhitzt. Aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt, stellt es farblose Nadeln vom Schmp. 257–259° dar. Es ist schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin.

0.1840 g Sbst.: 0.5308 g CO₂, 0.0610 g H₂O.

0.1757 g Sbst.: 0.5067 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₅₄H₃₀O₉. Ber. C 78.83, H 3.64.
Gef. » 78.68, 78.65, » 3.69, 3.95.

Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge geht dies Anhydrid wieder in die Triphenyltrimesinsäure über. Dasselbe Anhydrid entsteht, wenn man die Säure mit Phosphoroxchlorid behandelt. Hierbei geht die anfangs unlösliche Säure in Lösung; bei Zusatz von Wasser fällt das Anhydrid aus.

Mit dem erst erwähnten Anhydrid ist das vorstehende trotz der gleichen Schmelzpunkte wegen der abweichenden Zusammensetzung und Löslichkeitsverhältnisse nicht identisch.

Triphenyltrimesinsäuretrimethylester, $C_6(C_6H_5)_3(COOCH_3)_3$,
aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, krystallisiert aus verdünntem
Methylalkohol in farblosen Blättchen. Schmp. 121°.

0.2024 g Sbst.: 0.5567 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$C_{30}H_{31}O_6$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 74.91, » 5.18.

Triphenyltrimesinsäuretriäthylester, $C_6(C_6H_5)_3(COOC_2H_5)_3$,
farblose Nadelchen vom Schmp. 129–130°.

0.1934 g Sbst.: 0.5372 g CO_2 , 0.1009 g H_2O .

$C_{30}H_{33}O_6$. Ber. C 75.86, H 5.74.

Gef. » 75.75, » 5.70.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

393. Hugo Voswinkel: Ueber Derivate des Triazans.

(Eingegangen am 31. Juli.)

Theoretisches.

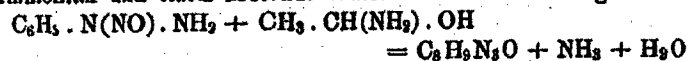
Während wohl von allen Homologen und Substitutionsproducten des Phenylhydrazins, welche noch die Amidgruppe enthalten, Condensationsproducte mit Aldehyden, Ketonen etc. erhalten worden sind, sind derartige Producte vom Nitrosophenylhydrazin, $C_6H_5.N(NO).NH_2$, bisher nicht bekannt geworden.

Der Grund hierfür ist einerseits in der leichten Zersetzlichkeit des Nitrosophenylhydrazins und andererseits in der Neigung desselben, unter Wasserabspaltung in Diazobenzolimid, $C_6H_5.N:N:N$, überzugehen, zu suchen.

In der That habe auch ich bei der Einwirkung der freien Aldehyde und Ketone auf Phenylnitrosohydrazin trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen immer nur die Bildung von Diazobenzolimid beobachten können.

Lässt man nun aber statt des freien Aldehyds Aldehydammoniak einwirken, so gelingt es, wie in Nachfolgendem gezeigt werden wird, wenigstens in einem Falle, nämlich bei der Anwendung von Acetaldehydammoniak, ein greifbares Condensationsproduct zu erhalten.

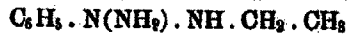
Dieses Condensationsproduct, welches, wie die Analyse zeigt, durch Zusammentritt eines Moleküls Phenylnitrosohydrazin und eines Moleküls Aldehydammoniak unter Austritt von einem Molekül Ammoniak und einem Molekül Wasser nach der Gleichung:



entstanden ist, könnte man nun zunächst geneigt sein als ein Hydrazon von der Formel $C_6H_5.N(NO).N:CH.OH_2$ zu betrachten.

Mit einer derartigen Auffassung lassen sich aber die in Nachfolgendem beschriebenen Eigenschaften, Umwandlungsproducte und Derivate des Körpers nicht in Einklang bringen.

Der mit phenolartigen Eigenschaften ausgestattete, in zwei verschiedenen Modificationen (derbe Prismen von der Farbe des Azobenzols und lange, zähe, orangefarbene Nadeln) krystallisirende Körper zeigt in erster Linie eine für ein Nitrosamin aussergewöhnliche Beständigkeit. Es gelingt nicht, die Nitrosogruppe umzulagern. Mit concentrirter Salzsäure bildet er vielmehr ein Additionsproduct. Durch Reduction lässt er sich in eine sauerstofffreie Base überführen, welche keine Amidgruppe enthält, während unter Zugrundelegung der obigen Formel eine Base von der Formel



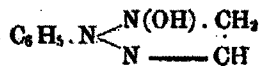
entstehen müsste.

Diese Base ist nun zwar auch erhalten worden. Sie enthält die Amidgruppe, wie ihre ausserordentlich leichte Condensirbarkeit mit Benzaldehyd beweist. Aber sie ist nicht das erste sauerstofffreie Reductionsproduct des Körpers. Dies ist vielmehr eine Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$, welche sich mit Benzaldehyd nicht condensirt, also die Amidgruppe nicht enthält.

Nach alledem gelangt man zu der Annahme einer Fixirung des mit Sauerstoff verbundenen Stickstoffatoms durch einen Ringschluss.

Erscheint nun auch ein solcher nach der Seite des Benzolkerns hin durch die weiter unten erörterte leichte Reducirbarkeit des Körpers zu Phenylhydrazin, sowie durch die Möglichkeit, aus ihm durch Salzsäure Phenylhydrazin abzuspalten, ausgeschlossen, so sind nach der Seite des aliphatischen Theils der Verbindung immerhin noch zahlreiche Ringcombinationen möglich.

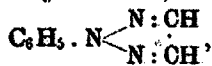
Ein Fünfring von der Form:



könnte sich in das bekannte Phenylsotriazol überführen lassen. Durch Reduction erhält man aber die schon erwähnte, ziemlich unbeständige, sauerstofffreie Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$, der unter Zugrundelegung eines Fünfrings die Formel:



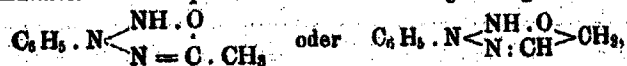
zuzuschreiben wäre. Ein derartiger Körper könnte durch Oxydation in das sehr beständige Phenylsotriazol,



übergehen. Aber schon ein Oxydationsmittel wie das Eisenchlorid, welches bei der Darstellung des Phenylsotriazols als Reinigungs-

mittel benutzt wird, zerlegt die vorliegende Base unter Bildung von Phenol und Stickstoff.

Enthielte der Körper einen sauerstoffhaltigen Ring von der Form



so könnte er bei der Reduction zu einer sauerstofffreien Base wieder nur eine solche von der Form



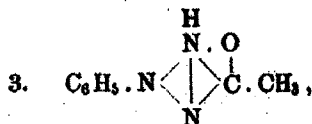
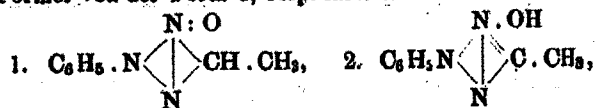
geben.

Ein ringförmiges Gebilde von der Form



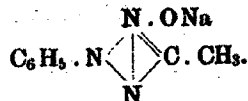
würde die Bildung der Base $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3$ zulassen, aber der unten zu besprechenden, leichten Aetherificirbarkeit des Körpers nicht Rechnung tragen.

Die unzweifelhaft nicht ganz einfach liegenden Verhältnisse erklären sich immer noch am angezwungensten unter Zugrundelegung einer Formel von der Form 1, resp. ihrer tautomeren Formen 2 und 3:

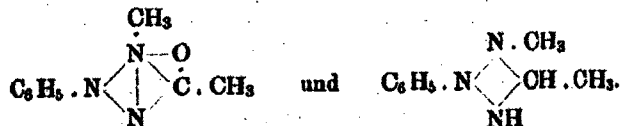


welche beiden letzteren Analoga der tautomeren Formen der Benzaldehyde sind.

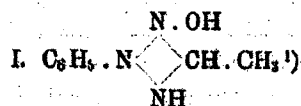
In der That scheint der Körper in tautomeren Formen zu reagiren. Mit Natriumhydroxyd bildet er ein Natriumsalz nach Form 2:



Hieraus erhält man durch Jodmethyl einen Methyläther, der aber keinen Sauerstoffäther darstellt, da er sich ohne Abspaltung der Methylgruppe zu einer sauerstofffreien Base reduciren lässt. Ihm und seinem Reductionsproduct würden unter Zugrundelegung von Form 3 die Formeln zukommen:

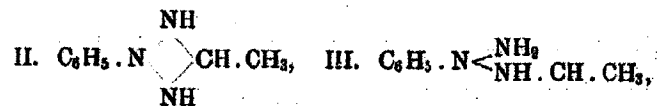


Durch Reduction geht der Körper zunächst in eine noch sauerstoffhaltige Base, $C_8H_{11}N_3O$, über, der nach allen drei tautomeren Formen die Formel:

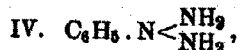


zukommen würde. Durch Oxydation wird aus ihr mit Leichtigkeit die Muttersubstanz regenerirt.

Durch weitere Reduction gelangt man zu zwei sauerstofffreien Basen:

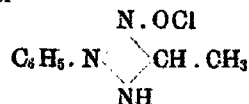


und gelegentlich bei dieser Operation noch zu einer vierten:

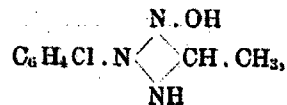


für die jedoch die Bildungsbedingungen noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnten. Durch weitergehende Reduction lassen sich sämtliche Körper schliesslich in Phenylhydrazin überführen.

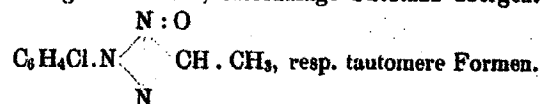
Durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure geht das besprochene Condensationsproduct unter Anlagerung der Elemente derselben in eine chlorhaltige Base über, der unter Zugrundelegung von Form I die Formel



zukommen würde. Der Körper lagert sich aber allem Anschein nach sofort, unter Wanderung des Chloratoms vom Sauerstoff in den Benzolring, um in



eine schwache Base, welche durch Oxydation mit Leichtigkeit unter Abgabe zweier Wasserstoffatome in eine dem ursprünglichen Condensationsproduct ganz ähnliche, chlorhaltige Substanz übergeht:



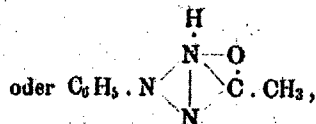
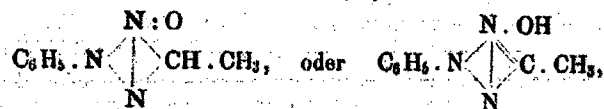
¹⁾ Ein derartiger Ring wurde bereits von Milorad Z. Jovitschitsch, diese Berichte 30, 2426, 31, 3036, beobachtet.

Auch dieser Körper lässt sich ebenso wie das chlorfreie Condensationsproduct reduciren, methylieren etc.

Leider gelang es bis jetzt nicht, ihn in ein Chlorphenylhydrazin überzuführen. Es muss daher die Frage nach der Stellung des Chloratoms, welches sich event. auch im aliphatischen Theil der Verbindung befinden kann, einstweilen unentschieden bleiben.

Experimentelles.

Phenyläthylidenoxycyclotriazan,



entsteht sehr glatt durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Phenylnitrosohydrazin. Zu seiner Darstellung wurde eine alkoholische Lösung von 66 g Nitrosophenylhydrazin ¹⁾ mit einer wässrigen Lösung von 32 g Aldehydammoniak versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Als bald machte sich Ammoniakgeruch bemerkbar und aus dem braungefärbten Reaktionsgemisch schied sich nach Abdunsten des Alkohols ein in derben, rothbraunen Prismen krystallisirender Körper ab; derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in centimeterlangen, biegsamen, orangefarbenen Krystallnadeln erhalten. Sie sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in siedendem Wasser, sowie in verdünnten Alkalien, woraus sie durch Säuren, auch Kohlensäure, wieder abgechieden werden, dagegen fast unlöslich in kaltem Wasser, unzersetzt destillirbar, im Dampfstrom schwer flüchtig, geben mit concentrirter Schwefelsäure intensive Färbungen, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwinden und zeigen den Schmp. 116°, der jedoch nicht unerheblich variirt, je nachdem man schnell oder langsam erhitzt.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 58.89, H 5.52, N 25.77.
Gef. » 59.48, 58.48, » 5.79, 5.71, » 25.55, 25.63.

¹⁾ Dasselbe wurde nach der von E. Fischer (diese Berichte 8, 1008; Ann. d. Chem. 190, 89) angegebenen Methode dargestellt und zeigte den Schmp. 51°.

Phenylmethyloxycyclomethenyltriazan,

N. OH



10 g des vorstehend beschriebenen Condensationsproductes wurden in wässrigem, 10-procentigem Ammoniak gelöst und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach etwa 10 Minuten trat Entfärbung und reichliche Ausscheidung farbloser Krystallblättchen ein. Dieselben wurden abfiltrirt und zeigten so den Schmp. 130°, der sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr veränderte. Der neue Körper zeigt schwach basische Eigenschaften, ist leicht löslich in stark verdünnter Salzsäure und wird aus dieser durch Alkalien, am besten durch sehr verdünnte Ammoniaklösung, in glänzenden Blättchen wieder abgetrennt. Er ist löslich in Alkohol und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser und absolutem Aether. Durch salpetrige Säure, sowie durch einige Oxydationsmittel wird er in die Muttersubstanz zurückverwandelt, ebenso durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Statt des Schwefelammoniums kann man auch Zinnchlorür in berechneter Menge als Reductionsmittel verwenden.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 58.18, H 6.67, N 25.45.

Gef. » 59.10, 58.06, » 7.48, 6.83, » — 25.25.

Hiernach kann der Körper aus der Muttersubstanz durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff entstanden gedacht und ihm die Formel $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ zugeschrieben werden.

Phenylmethyloxycyclomethenyltriazanhydrochlorid,

N. OH



Das Salz scheidet sich aus der Lösung der freien Base in absolutem Alkohol nach Zusatz von concentrirter Salzsäure beim theilweisen Abdunsten des Lösungsmittels in kleinen, derben, farblosen Prismen vom Schmp. 174° ab.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 16.62. Gef. Cl 16.60.

Chlorphenylmethyloxycyclomethenyltriazan,

N. OH



5 g des ursprünglichen Condensationsproductes wurden in die 5—6-fache Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) eingetragen. Die Säure nahm die Substanz begierig auf und schied als

bald einen in feinen, silberweissen Nadelchen krystallisirenden Körper ab. Derselbe wurde über Glaswolle abfiltrirt, in sehr stark verdünnter Salzsäure gelöst und mit ebenfalls stark verdünnter Sodälösung gefällt. Der so erhaltene Körper zeigt den Schmp. 131°. Er hat schwach basische Eigenschaften, ist löslich in verdünnten Säuren und hieraus durch Alkalien fällbar. In Alkohol, Aether, Benzol ist er leicht löslich, in Wasser unlöslich.

$C_6H_{10}N_2OCl$. Ber. C 48.12, H 5.01, N 21.05, Cl 17.80.
Gef. » 48.28, » 5.16, » 21.24, » 17.40.

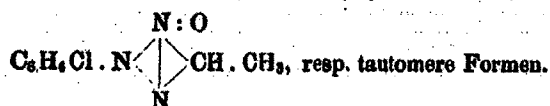
Chlorphenylmethyloxy cyclo methenyl triazan chlorhydrat,



Wie die entsprechende chlorfreie Base, bildet auch die vorstehend beschriebene chlorhaltige Base ein salzsaures Salz. Es ist dies derselbe beim Eintragen des ursprünglichen Condensationsproductes in concentrirte Salzsäure ausscheidende Körper. Durch Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mittels Wasser erhält man ihn in schönen, schwach rosa schimmernden Nadeln vom Schmp. 174°.

$C_6H_{11}N_2OCl_2$. Ber. Cl 30.08. Gef. Cl 29.2.

Chlorphenyläthylidenoxycyclo triazan,



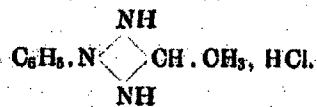
Die vorstehend beschriebene, chlorhaltige Base zeigt beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder beim Kochen mit Wasser genau dasselbe Verhalten wie die erwähnte chlorfreie Base. Auch sie geht in ein dem ursprünglichen chlorfreien Condensationsproduct ganz analoges chlorhaltiges Product über. Kocht man sie mit Wasser, so löst sie sich allmählich auf, die Lösung wird stark alkalisch und scheidet beim Erkalten einen in feinen, orangefarbenen Nadelchen krystallisirenden Körper ab, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in schönen, centimeterlangen, dunkelorange-farbenen Nadeln erhalten wurde. Derselbe hat den Schmp. 139°, ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, verdünnten Alkalien, fast unlöslich in Wasser und giebt mit concentrirter Schwefelsäure intensive Färbungen. Durch Reduction lässt er sich in die Muttersubstanz zurückverwandeln.

$C_8H_5N_3ClO$. Ber. C 48.61, H 4.05, N 21.27, Cl 17.97.
Gef. » 49.31, 48.89, » 4.89, 4.15, » 21.24, » 17.40.

Durch Behandeln des Condensationsproducts mit Bromwasserstoffsäure entstehen zwei den Chlorproducten ganz analoge bromhaltige Substanzen:

1. $C_8H_{10}N_3OBr$. Schmp. 128° und 2. $C_8H_9N_3OBr$. Schmp. 195° .

Phenylmethyloxycyclomethenyltriazanchlorhydrat,



Das vorstehende Salz erhält man aus der beschriebenen sauerstoffhaltigen Base, dem Phenylmethyloxycyclomethenyltriazan, durch Reduction mittels Zinnchlorür.

Zu der Lösung von 18 g Base in 250 cem Wasser und 60 g Salzsäure von 25 pCt. wurde eine concentrirte wässrige Lösung von 19 g Zinnchlorür hinzugefügt. Das Gemisch wurde langsam zum Sieden erhitzt und einige Minuten gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde durch Eingießen in gekühlte Kalilauge zersetzt und mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug wurde mit Salzsäure von 25 pCt. mehrfach durchgeschüttelt und die so erhaltene salzsaure Lösung zur Krystallisation eingedampft. Auf diese Weise wurde ein in schönen, seideglänzenden, feinen Nadeln krystallisirendes salzsaures Salz einer Base erhalten, welches, über Natronkalk im Vacuum getrocknet, den Schmp. 140° zeigte.

Wasserfrei, bei 105° getrocknet, zeigte es den Schmp. 205° . Eine Krystallwasserbestimmung ergab:

Ber. für 1 Mol. H_2O : 9.21 pCt. H_2O ; gef. 8.93 pCt. H_2O .

$C_8H_{11}N_3HCl$. Ber. C 51.75, H 6.47, N 22.64, Cl 19.14.

Gef. » 52.32, » 6.89, » 22.32, » 19.17.

Die freie Base stellt ein zersetzliches Oel von stark basischen Eigenschaften dar. Die Salze derselben werden durch kaustische Alkalien, nicht aber durch Ammoniak zersetzt.

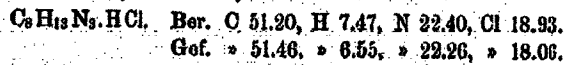
Phenyläthyltriazanchlorhydrat,



Zu dieser Base kann man sowohl durch Reduction des ursprünglichen Condensationsproducts, als auch der beiden beschriebenen Basen gelangen. Am besten stellt man zunächst durch Reduction mittels Schwefelammonium die erste, noch sauerstoffhaltige Base dar und reducirt diese weiter mit Zinnchlorür und Salzsäure.

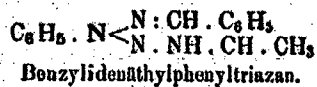
4 g Phenylmethyloxycyclomethenyltriazan, in verdünnter Salzsäure gelöst, und 14 g Zinnchlorür, in Wasser gelöst, wurden 1 Stunde lang am Rückflusskühler zusammen gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde in gekühlte Kalilauge eingetragen, mit Aether extrahirt und der

ätherischen Lösung wiederum die Base mittels Salzsäure von 25 pCt. entzogen. Hierbei schied sich bereits der grösste Theil des gleichzeitig gebildeten Phenylhydrazins als salzsaures Salz ab. Aus der salzsauren Lösung liess sich sodann durch fractionirte Krystallisation das salzsaure Salz einer Base gewinnen, welches in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 185° krystallisirte.

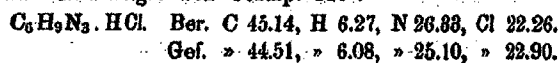


Die Base selbst stellt ein leicht zersetzliches Oel von stark basischen Eigenschaften dar, welches durch Kalihydrat, nicht aber durch Ammoniak aus seinen Salzen ausgeschieden wird. Mit verdünnten Mineralsäuren giebt es vorübergehend intensive rosa Färbungen.

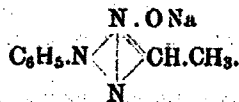
Mit Benzaldehyd giebt die Base schon in der Kälte ein in schönen, schwach gelb gefärbten Nadelchen krystallisirendes Condensationsproduct vom Schmp. 163°, welches sich an der Luft ziegelroth färbt. Voraussichtlich kommt ihm die Formel zu:



Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liess sich gelegentlich aus dem durch weitere Einwirkung von Schwefelammonium auf das ursprüngliche Condensationsproduct erhaltene Basengemisch durch Einwirkung von Salzsäure und fractionirte Krystallisation der hierdurch entstandenen salzsauren Salze, das salzsaure Salz einer Base isoliren, dessen Analyse zu der obigen Formel führt. Leider konnten die Bildungsbedingungen des neuen und interessanten Körpers noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Das in kleinen, schneeweissen Nadeln krystallisirende Salz zeigte den Schmp. 220°.



Phenyläthylloxycyclotriazannatrium,

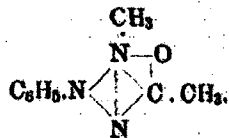


Zur Darstellung dieses Salzes löst man das ursprüngliche Condensationsproduct in wenig stark verdünnter Natronlauge oder absolutem Alkohol und fügt einen Ueberschuss von 30-procentiger Natronlauge hinzu. Die Flüssigkeit geseht hierauf sofort zu einem Brei kleiner, hellgelber Krystallnadelchen. Dieselben sind sehr leicht lös-

lich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in heissem Aceton und fast unlöslich in kaltem Aceton. Aus diesem Lösungsmittel mkrySTALLISIRT, stellen sie feine, gelbe Nadelchen dar, welche, auf dem Platinblech erhitzt, unter lebhafter Feuererscheinung verpuffen.

$C_8H_8N_2O Na$. Ber. Na 12.98. Gef. Na 12.48.

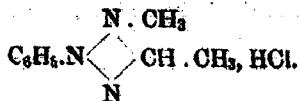
Phenyläthylidenoxymethylcyclotriazan,



Das oben beschriebene Natriumsalz wurde in wässriger Lösung mit etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl etwa zehn Minuten lang am Rückflusskühler erwärmt. Alsbald trübte sich die Flüssigkeit und schied eine reichliche Menge dunkelrother Oeltröpfchen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarrten. Der noch gelöst gebliebene Theil derselben fiel auf Zusatz von Natronlauge vollständig aus dem Reaktionsgemisch aus. Der so erhaltene Körper stellt den in der Ueberschrift bezeichneten Methyläther dar. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien. Mit conc. Schwefelsäure giebt er ganz ähnliche Färbungen wie das ursprüngliche Condensationsproduct. Aus kaltem Alkohol durch Wasser ausgefällt, erhält man ihn in schönen, dunkelorange-farbenen Nadelchen vom Schmp. 90°.

$C_9H_{11}N_2O$. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73.
Gef. » 61.05, » 6.43, » 23.24.

Phenyldimethoxycyclomethenyltriazanhydrochlorid,



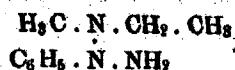
5 g des beschriebenen Methyläthers wurden in absolutem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einer alkoholischen Lösung von Zinnchlorür tropfenweise unter Umschütteln versetzt, bis Entfärbung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde in gekühlte Kalilauge eingetragen und letztere sodann mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug wurde mit Salzsäure durchgeschüttelt und die salzsaure Lösung, nachdem sie vorher durch Blutkohle entfärbt worden war, zur Krystallisation eingedampft. Die beim Erkalten ausgeschiedenen, kleinen, derben, schwach gelb gefärbten Nadelchen wurden in

heissem, absolutem Alkohol aufgenommen, aus welchem Lösungsmittel der Körper beim Erkalten in kleinen, ausserordentlich stark lichtbrechenden Nadelchen auskrystallisirte.

Auf Zusatz von $1\frac{1}{2}$ Vol. Aceton schied die Mutterlange eine weitere Menge schöner Krystalle ab. Dieselben zeigten, bei 105° getrocknet, den Schmp. 281° . Sie sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich, fast unlöslich in Aceton und geben mit Benzaldehyd kein Condensationsproduct. Auf Zusatz von Kalihydrat zu ihrer wässrigen Lösung scheidet sich die freie Base als farbloses Oel ab, welches sich alsbald unter Zersetzung braun färbt.



Durch weitere Reduction des Aethers wurde eine Base erhalten, welche sich äusserst leicht mit Benzaldehyd condensirt und der voraussichtlich die Formel zukommt:

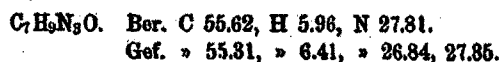


p-Tolylnitrosohydrazin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{NH}_2$.

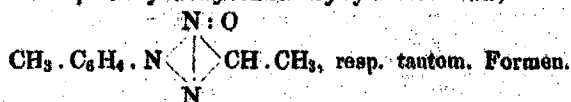
Dieser Körper wurde bereits von E. Fischer¹⁾ dargestellt, seine Analyse aber nicht veröffentlicht. In vorliegendem Falle wurde er auf folgende Weise erhalten:

100 g *p*-Tolyldiazinchlorhydrat wurden in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, durch Zusatz von Eis auf 0° abgekühlt und mit der äquivalenten Menge Natriumnitrit in concentrirter, wässriger Lösung versetzt. Die Flüssigkeit trübte sich sofort und schied ein zu schwach gelb gefärbtes Nadelchen erstarrendes Oel ab. Die Reaction ist in wenigen Minuten beendet. Die Krystalle, welche sich sehr schnell braun färbten, wurden abfiltrirt, abgepresst, aus kaltem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen, glänzenden Nadelchen erhalten, die den Schmp. 74° zeigten. Die so gereinigte Substanz liess sich in offenen Gefässen längere Zeit aufbewahren, ohne sich zu zersetzen. Der Körper giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Aus Benzol-Ligroin krystallisirt er in feinen, centimeterlangen, farblosen Nadeln, welche sich schnell oberflächlich bräunen.



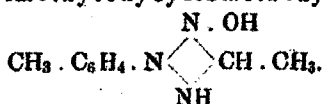
¹⁾ Diese Berichte 9, 890.

p-Tolyläthylidenoxycyclotriazan,

50 g Tolylnitrosohydrazin wurden, in verdünntem Alkohol gelöst, mit einer wässrigen Lösung von 25 g Aldehydammoniak versetzt und einige Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Als bald machte sich Ammoniakgeruch bemerkbar und aus dem braungefärbten Reaktionsgemisch schied sich nach Abdunsten des Alkohols ein in schönen, orangefarbenen Nadeln krystallisirender Körper ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde derselbe in prachtvollen, hellorangefarbenen, centimeterlangen, biegsamen Nadeln erhalten, die den Schmp. 135° zeigten. Die Ausbeute war gleich der theoretisch möglichen. Der neue Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in verdünnten Alkalien, dagegen unlöslich in Wasser. Er zeigt dem beschriebenen homologen Körper ganz analoge Eigenschaften, gibt aber mit concentrirter Schwefelsäure weniger intensive Färbungen.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 61.02, H 6.21, N 23.73.

Gef. » 61.30, » 6.67, » 23.64.

p-Tolylmethyloxycyclomethenyltriazan,

10 g des vorstehend beschriebenen Condensationsproducts wurden in wässrigem, 10-procentigem Ammoniak gelöst und unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Als bald trat Entfärbung und reichliche Ausscheidung farbloser Blättchen ein. Dieselben wurden abfiltrirt, in stark verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Natriumcarbonat gefällt. Der so in schönen, silberweissen Blättchen erhaltene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte sodann den Schmp. 122°. Er ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 60.34, H 7.26, N 23.46.

Gef. » 60.48, » 7.66, » 23.06.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laborat. der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

394. G. Bumcke und R. Wolfenstein: Ueber Cellulose.

(Eingegangen am 15. August.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Juli von R. Wolfenstein.)

Unsere Kenntnisse über die Cellulose gründen sich in der Hauptsache auf den leichten Zerfall derselben zu Dextrin und Glucose, sodass man demgemäß die Cellulose als ein Condensationsproduct dieser ansieht. Zwischenproducte von der unveränderten Cellulose bis zu diesen völligen Abbauprodukten sind bisher nur zwei bekannt, die Oxycellulose und die Hydrocellulose.

Die (Oxycellulose¹⁾), welche durch directe Sauerstoffaufnahme aus der Cellulose entstehen soll, wird durch Einwirkung von Chlorkalk, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, chlorsaurem Kalium und Salzsäure²⁾, Bleioxyd u. s. w. gebildet. Keineswegs ist aber für die Einheitlichkeit dieser Oxycellulose irgend ein Beweis gegeben, noch sind die nach den verschiedenen Darstellungswesen gewonnenen »Oxycellulosen« in ihren Eigenschaften unter einander gleich; schon in ihrem analytischen Befund weichen sie stark von einander ab: von 42.0—44.2 pCt. im Kohlenstoffgehalt. Die Oxycellulose interessirte die Technik besonders durch ihr Vermögen, basische Farbstoffe anzuziehen. Nastjukoff³⁾, der sich eingehend mit der Chemie der Oxycellulose beschäftigte, hebt ihre aldehydischen Eigenschaften hervor. Cross und Bevan⁴⁾ stellten aus Baumwolle mittels Salpetersäure eine Oxycellulose dar, welche sich, im Gegensatz zu den anderen, in Kali und Ammoniak löste; ihre Zusammensetzung wird als $C_{18}H_{22}O_{18}$ angesehen.

Ausser der Oxycellulose, die, wie erwähnt, durch blosse Sauerstoffaufnahme aus der Cellulose entstanden sein soll, ist zweitens die Hydrocellulose bekannt, welche sich durch Wasseraddition — mittels Säure oder Alkali — aus der Cellulose bildet. Die Angaben über diese Hydrocellulose sind aber in Bezug auf Analysenbefund und Eigenschaften ebenso widersprechend⁵⁾, wie bei den Oxycellulosen. Girard⁶⁾ erhielt eine Hydrocellulose durch Schwefelsäureeinwirkung

¹⁾ Witz, Bull. de la Soc. industr. de Rouen 1882, 416; 1883, 169; Wagner's Jahresberichte 29, 1068; Schmid, Wagner's Jahresberichte 2^o, 1076; Richard, ibid. 29, 1112.

²⁾ Vignon, Compt. rend. 128, 448; 126, 1355, 1658; 127, 872.

³⁾ Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse 1892, 498.

⁴⁾ Diese Berichte 16, 415. Journ. chem. Soc. 43, 22. Chem. News 46, 240; 49, 257; 63, 210. Lindsey und Tollens, Ann. d. Chem. 267, 366; Flint und Tollens, ibid. 272, 288.

⁵⁾ Tollens, Handbuch d. Kohlehydrate 1, 223, 231; 2, 257.

⁶⁾ Diese Berichte 12, 2085; 14, 2834; Compt. rend. 81, 1105; Ann. d. Chem. et de Phys. [5] 24, 387.

auf Cellulose als eine zerreibliche Masse von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} = 2 C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Diese Girard'sche Hydrocellulose wird gewöhnlich als typische Hydrocellulose angesehen, sie ist aber sicherlich, wie aus dem experimentellen Theil dieser Untersuchung weiter folgt, nicht das erste Hydrolysirungsproduct der Cellulose, sondern ein entfernteres Spaltungsproduct.

Auch durch Salpetersäure soll eine Hydrocellulose ¹⁾ entstehen, während doch nach Cross und Bevan, wie oben erwähnt, sich durch dieses Reagens eine Oxycellulose bildet.

Wir haben nun in dem vorliegenden experimentellen Theil versucht, die Begriffe »Oxycellulose« und »Hydrocellulose« präziser zu definiren und die analytische Zusammensetzung dieser Verbindungen festzustellen. Hierbei ergab sich, dass von einer eigentlichen Oxycellulose, die durch directen Sauerstoffzutritt an das Cellulosemolekül entstehen soll, nicht die Rede sein kann, sondern dass dabei stets *hydrolysirende* Vorgänge mit im Spiele sind. In unserem Falle wählten wir zur Darstellung der »Oxycellulose« das Wasserstoffsperoxyd. Hierdurch resultirte eine »Oxycellulose«, welche stark reducirende Eigenschaften besass, sich mit Phenylhydrazin verband und fuchsinschweflige Säure röthete. Diese Bildung einer reducirenden Substanz aus einer nicht reducirenden durch Oxydationsmittel war zuerst schwer erklärlich, wohl aber wird der Schlüssel zu dieser Reaction in einfachster Weise geliefert, wenn man damit das Verhalten des Wasserstoffsperoxyds gegen Rohrzucker vergleicht²⁾. Es wirkt dabei nämlich das Wasserstoffsperoxyd in der Hauptsache als *hydrolysirendes* Mittel entsprechend der Gleichung $H_2O_2 = H_2O + O$, wobei Wasser im statu nascendi entsteht. In dieser Weise wird auch die Cellulose in völliger Analogie mit Rohrzucker zu einer Cellulose von niedrigerem Molekulargewicht invertirt. Diese so erhaltene »Oxycellulose«, deren Zusammensetzung wir analytisch festlegten, nennen wir *Hydracellulose*. Die Hydracellulose wird nun durch Alkali leicht verändert und erleidet dabei, ihrem aldehydischen Charakter entsprechend, eine Umwandlung einerseits in Alkohol (Cellulose), andererseits in Säure (Acidcellulose). Die so erhaltene *Acidcellulose* unterscheidet sich von der Cellulose in erster Linie durch ihre Löslichkeit in kalter Natronlauge, aus welcher Lösung sie durch Säuren wieder ausfällt und so rein erhalten werden kann. Andererseits ist sie auch von der Hydracellulose scharf unterschieden durch das Fehlen jeder aldehydischen Eigenschaften.

Zur Acidcellulose kann man aber auch von der Cellulose direct gelangen und zwar durch Natronlaugeeinwirkung oder durch Behandlung der Cellulose mit Schweizer's Reagens, denn die Auflösung

¹⁾ Beilstein I, 1078.

²⁾ Wurster, diese Berichte 22, 145; Centralbl. für Physiologie 1, 33.

der Cellulose in diesem Reagens ist kein einfacher Lösungsvorgang, sondern auch hierbei findet eine Hydrolyse der Cellulose statt. Für Cellulose kennt man bisher kein Lösungsmittel.

Beim Trocknen geht diese Acidecellulose in ihr Lacton über, das zur Analyse gelangte.

Die Hydrolyse der Cellulose durch die verschiedensten Agentien liess es uns auch wahrscheinlich erscheinen, dass die Nitroproducte der Cellulose keine einfachen Nitrocellulosen vorstellen, sondern Nitrohydrocellulosen. Wir haben ja auch schon vorgängig angeführt, dass durch Salpetersäureeinwirkung Oxy- resp. Hydro-Cellulosen entstehen sollen, und es wäre doch unverständlich, wenn die schliesslich resultierenden Nitroderivate Abkömmlinge der unveränderten Cellulose wären. Zur Entscheidung dieser Frage wurde sowohl Cellulose als auch Hydracellulose und Acidecellulose, also hydrolysierte Cellulosen, der Nitrierung unterworfen und die Verbindungen mit einander verglichen. Hierbei ergab sich durch Analysen, Eigenschaften und Molekulargewicht die Identität aller drei, sodass in den Nitroverbindungen Nitrohydrocellulosen vorliegen.

Die vergleichenden Molekulargewichtsbestimmungen dieser drei Nitroverbindungen, die wir nach der Methode von Landsberger-Blasius mit einer besonderen Modification für unseren Fall ausführten, stellten zugleich für die Hydracellulose die Molekulargrösse $6 C_6 H_{10} O_5 + H_2 O$ fest; für die Cellulose ist also wahrscheinlich $(C_6 H_{10} O_5)_n$ anzunehmen.

A. Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Cellulose (Hydracellulose).

Als Ausgangsmaterial diente eine von Schleicher & Schüll bezogene Filtrirpapiermasse, die zur Herstellung der sogen. quantitativen Filter verwandt wird und deren Aschengehalt 0.003 pCt. betrug. Die mikroskopische Prüfung ergab einen vorwiegenden Gehalt an Baumwolle, untermischt mit wenig Leinen. Die Reinheit dieser Cellulose wurde durch die Analyse festgelegt¹⁾. Getrocknet bei ca. 105°.

0.2094 g Sbst.: 0.8337 g CO₂, 0.1170 g H₂O.

0.2099 g Sbst.: 0.8408 g CO₂, 0.1188 g H₂O.

0.2086 g Sbst.: 0.8390 g CO₂, 0.1204 g H₂O.

0.2219 g Sbst.: 0.8625 g CO₂, 0.1278 g H₂O.

C₆H₁₀O₅. Ber. C 44.44, H 6.17.

Gef. » 44.56, 44.29, 44.38, 44.56, » 6.39, 6.31, 6.46, 6.42.

¹⁾ Alle Analysenresultate in der vorliegenden Arbeit sind auf aschenfreie Substanz berechnet.

Auf diese Cellulose liessen wir zur Darstellung der »Oxycellulose« destillirtes¹⁾, chemisch reines Wasserstoffperoxyd in Concentrationen von ca. 4–60 pCt. so lange bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, bis die Cellulosefaser zu einem Pulver vollkommen zerfallen war.

Es wurden angestellt:

I. 10 g $C_6H_{10}O_5$, 5 g H_2O_2 (49 pCt.) 19 Tage; II. 10 g $C_6H_{10}O_5$, 10 g H_2O_2 (49 pCt.) 22 Tage; III. 5 g $C_6H_{10}O_5$, 10 g H_2O_2 (49 pCt.) 63 Tage; IV. 21.7 g $C_6H_{10}O_5$, 43.5 g H_2O_2 (28.8 pCt.) 22 Tage; V. 50 g $C_6H_{10}O_5$, 50 g H_2O_2 (40 pCt.) 90 Tage; VI. 27.3 g $C_6H_{10}O_5$, 55.7 g H_2O_2 (34 pCt.) 68 Tage; VII. 10 g Cellulose, 20 g H_2O_2 (4 pCt.) 30 Tage.

Nach beendigter Einwirkung wurden die Proben an der Saugpumpe abgesaugt, mit Wasser bis zur völligen Entfernung des Wasserstoffsperoxyds gewaschen (Kaliumpermanganatprobe), mit Alkohol und Aether das Wasser verdrängt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. So stellt das Reactionsproduct eine weisse, pulverförmig zerfallene Masse vor.

Zur Analyse wurde bei 103–108° getrocknet, und zwar fand das Trocknen wie bei allen in dieser Arbeit vorkommenden Analysen stets unmittelbar vor der Analyse statt, da die Hygroskopicität der Cellulosen eine so enorme ist, dass sie oft nach kurzer Zeit selbst im Exsiccator wieder Wasser anziehen. Durch Uebersehen dieser nothwendigen Vorsichtsmaassregel sind wohl oft auch die Differenzen in den Analysenresultaten zu erklären, wie wir sie gerade in der Cellulose-Chemie oft antreffen.

I. 0.2215 g Sbat. v. Versuch	III: 0.3541 g CO_2 , 0.1188 g H_2O .
II. 0.2039 g » » »	V: 0.3260 g CO_2 , 0.1146 g H_2O .
III. 0.2063 g » » »	»: 0.3287 g CO_2 , 0.1157 g H_2O .
IV. 0.2140 g » » »	»: 0.3448 g CO_2 , 0.1196 g H_2O .
V. 0.2036 g » » »	»: 0.3284 g CO_2 , 0.1116 g H_2O .
VI. 0.2080 g » » »	»: 0.3345 g CO_2 , 0.1166 g H_2O .
VII. 0.2069 g » » »	»: 0.3381 g CO_2 , 0.1154 g H_2O .
VIII. 0.2420 g » » »	VI: 0.3387 g CO_2 , 0.1356 g H_2O .

$6C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Ber. C 43.64, H 6.26.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Durchschnitt.
Gef. C	43.61,	43.61,	43.46,	43.89,	44.00,	43.87,	43.92,	43.81,	43.77.
H	6.00,	6.29,	6.28,	6.26,	6.13,	6.27,	6.24,	6.27,	6.22.

Aus diesen Analysenresultaten lässt sich mit zwingender Nothwendigkeit auf die oben angenommene Formel nicht schliessen, da z. B. 7 $C_6H_{10}O_5 + H_2O$: 43.75 pCt. C und 6.25 pCt. H. 8 $C_6H_{10}O_5 + H_2O$: 43.84 pCt. C 6.24 pCt. H verlangt. Ein kleineres Molekular-

¹⁾ Wolffenstein, diese Berichte 27, 3307.

gewicht, allerdings, wie z. B. $5 C_6H_{10}O_5 + H_2O$: 43.35 pCt. C, 6.28 pCt. H oder $4 C_6H_{10}O_5 + H_2O$: 43.24 pCt. C, 6.31 pCt. H, dürfte ausgeschlossen sein. Nimmt man andererseits an, dass durch die Wasserstoffsperoxyd-Einwirkung keine Wasser-Aufnahme, sondern nur ein Sauerstoff-zutritt bewirkt werde, wie es die bisherige Ansicht war, so können auch hierüber die Analysen nicht die maassgebende Entscheidung bringen; wohl aber sprechen für eine Wasser-Aufnahme in unzweideutiger Weise die folgenden Gründe.

Die entstandene Cellulose zeigt nämlich in erster Reihe die auffallende Eigenschaft, stark reducierend zu wirken und zwar sowohl auf Fehling'sche Lösung, als auch auf ammoniakalische Silberlösung, während das Ausgangsmaterial dies in keiner Weise thut. Die darin zum Vorschein kommende Aldehyd-Natur zeigt diese Cellulose weiter in ihrem Verhalten, farblose fuchsinschweflige Säure zu röthen, genau wie der Traubenzucker, und mit Phenylhydrazin vereinigt sich diese Cellulose zu einem Hydrazon. Das Gesamtbild der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf Cellulose steht demnach in vollem Einklang mit der schon angegebenen invertirenden Eigenschaft des Reagens auf Rohrzucker.

Der Reactionsvorgang des Wasserstoffsperoxyds auf Cellulose ist als ein hydrolytischer auch viel leichter zu verstehen, als ein oxydativer, besonders wenn man bedenkt, dass derselbe stets bei gewöhnlicher Temperatur und auch schon von 4-procentigem Wasserstoffsperoxyd¹⁾ bewirkt wird. So steht diese durch Wasserstoffsperoxyd erhaltene Cellulose in einem ähnlichen Verhältniss zur ursprünglichen Cellulose wie der Traubenzucker zum Rohrzucker. Diese neue Cellulose von der oben angegebenen Zusammensetzung nennen wir, um auch ihre aldehydischen Eigenschaften zum Ausdruck zu bringen, »Hydracellulose«. Die bisher Oxycellulose genannten Verbindungen scheinen von dieser Hydracellulose mehr oder minder grosse Mengen enthalten zu haben, wodurch manche Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider erklärt wird.

Es sei hier auch erwähnt, dass die Hydracellulose mit Jodjodkaliumlösung keine Bläuung giebt, also keine stärkeähnlichen Substanzen enthält, während sogar das Ausgangsmaterial, das Filtrirpapier, diese Reaction stets zeigt.

Zur Einwirkung des Phenylhydrazins auf Hydracellulose wurde diese (1 g) mit einem grossen Ueberschuss von Phenylhydrazin (8 g) versetzt, um auch ein sicheres Eindringen in die Cellulosemasse zu bewirken, und im Kölbchen auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt. Die gelb gefärbte Masse wurde dann mit warmem Alkohol

¹⁾ Schwächere Wasserstoffsperoxydlösungen haben wir noch nicht versucht.

ausgezogen und an der Saugpumpe so lange damit gewaschen, bis im Filtrat kein Phenylhydrazin mehr durch Fehling'sche Lösung nachweisbar war; schliesslich wurde der Alkohol mit Aether verdrängt. Die obigen Mengenverhältnisse und Versuchsbedingungen liessen sich übrigens mit demselben Erfolg in weiterem Spielraum variiren; so erhielten wir aus 2.7 g Hydracellulose und 2.9 g essigsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung dasselbe Product. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100—105° getrocknet.

0.2204 g Sbst.: 0.3599 g CO₂, 0.1343 g H₂O.

0.2154 g Sbst.: 0.3580 g CO₂, 0.1318 g H₂O.

0.5042 g Sbst.: 8.1 ccm N (22°, 761 mm).

0.5097 g Sbst.: 7.2 ccm N (23°, 766 mm).

0.5026 g Sbst.: 7.5 ccm N (23°, 762 mm).

0.4980 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₃H₁₃N₂O₃. Ber. C 46.6, H 6.5, N 2.6.

Gef. » 44.54, 44.70, » 6.82, 6.85, » 1.88, 1.63, 1.70, 1.69.

Wie aus den Analysen folgt, liegt das Hydrazon C₁₃H₁₃N₂O₃ in reinem Zustande nicht vor, doch ist sicherlich eine reichliche Bildung desselben eingetreten. Nastjukoff, der seine »Oxycellulose« mit Phenylhydrazin behandelt hatte, erhielt ein Reactionsproduct mit 0.28 pCt. Stickstoff. Wir haben ferner auf reine Cellulose Phenylhydrazin in derselben Weise wie auf Hydracellulose einwirken lassen, doch keine Veränderung derselben gefunden.

Was die Reinheit der dargestellten Hydracellulose betrifft, so konnte man aus dem Verhalten ihrer Hydrazonverbindung gegen Natronlauge schliessen, dass sie keine unveränderte Cellulose mehr enthielt. Hierbei löste sich nämlich ein Theil auf, während ein anderer ungelöst blieb. Aus dem löslichen Theil liess sich durch Schwefelsäurezusatz das Hydrazon wieder ausfällen. Den Mechanismus dieser Reaction selber haben wir noch nicht klar erkannt; für uns kommt aber hier nur in Betracht, dass der in Natronlauge ungelöste Theil und der darin lösliche und durch Schwefelsäurefällung wieder ausgefällte im Stickstoffgehalt sich gleich erwiesen, während bei einem etwaigen Gehalt der Hydracellulose an unveränderter Cellulose der in Natronlauge unlösliche Theil nothwendigerweise weniger Stickstoff hätte aufweisen müssen.

Andererseits war aber auch nicht zu befürchten, dass das Wasserstoffsperoxyd auf die Hydracellulose weiter einwirkte, denn nach einer neueren Mittheilung von Harden¹⁾ reagirt selbst der so leicht oxydirbare Formaldehyd nur in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd.

¹⁾ Proceedings Chem. Soc. 15, 158.

Um die fortschreitende Bildung der Hydracellulose aus Cellulose und Wasserstoffsuperoxyd quantitativ verfolgen zu können, haben wir mit Vortheil als Maassstab den Stickstoffgehalt der Hydrazonverbindung benutzt. Dabei zeigte sich, dass günstige Versuchsbedingungen, z. B. ein 60-tägiges Zusammenstehen von Cellulose mit der doppelten Menge 50-procentigen Wasserstoffsuperoxyds, waren; die vorliegenden Analysen sind aus einer solchen Versuchsanordnung entnommen. Durch vierprocentiges Wasserstoffsuperoxyd entstand eine Cellulose mit nur 0.6 pCt. Stickstoff.

Die Menge der gebildeten Hydracellulose suchten wir auch durch directe Titration derselben mit Fehling'scher Lösung zu eruiern, ebenso wie man den Gehalt des Traubenzuckers bestimmt. Die Ansführung des Versuchs wurde auch in gleicher Weise vorgenommen, doch war der Endpunkt der Reaction nicht scharf genug, da die Fehling'sche Lösung offenbar weiter auf die Hydracellulose wirkte. Im Durchschnitt wurden auf etwa 1 g Hydracellulose ca. 15 ccm Fehling'sche Lösung verbraucht, während 1 g Traubenzucker 186.6 ccm nöthig hat. Beim Vergleich dieser Zahlen darf man natürlich nicht die verschiedene Molekulargrösse der beiden Verbindungen ausser Acht lassen. Die Untersuchung der Einwirkung der Fehling'schen Lösung auf Hydracellulose wurde auch gleichzeitig in der Hoffnung vorgenommen, die dem Aldehyd entsprechende Säure so darzustellen. In der That erhielten wir auch nach dem Erwärmen mit Fehling'scher Lösung durch Säurezusatz einen flockigen, weissen Niederschlag, der abfiltrirt keine reducirenden Eigenschaften mehr hatte, sich wieder in Natronlauge löste und also die erwartete Säure vorstellte. Diese schien aber mehr ihre Bildung der Natronlauge in der Fehling'schen Lösung zu verdanken, als der Fehling'schen Lösung selber. Um dies zu untersuchen, wurde ein Theil Hydracellulose mit der 10-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge ganz kurz aufgekocht, die Lösung verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch ein flockiger Niederschlag ausfiel, der zur Reindarstellung und Analyse bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-reaction mit Wasser gewaschen wurde (zwei Wochen).

Dieses Cellulosederivat nennen wir Acidcellulose. Die Acidcellulose hat alle reducirenden Eigenschaften der Hydracellulose verloren, sie bildet kein Hydrazon mehr, dagegen löst sie sich leicht in Natronlauge und fällt beim Neutralisiren derselben wieder aus. Diese Acidcellulose bildet sich etwa zu einem Drittel der angewandten Hydracellulose, während zwei Drittel ungelöst mit den Eigenschaften von Cellulose zurückblieben, ohne Reductionswirkung und ohne Löslichkeit in Natronlauge zu zeigen. So nehmen wir also an, dass die Hydracellulose (Aldehyd) durch Natronlauge übergeführt wird, einerseits in den Alkohol (Cellulose), andererseits in die Säure (Acidcellulose).

Ubrigens bildet sich die Acidcellulose auch schon beim Stehenlassen von Hydracellulose mit 10-procentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Hierbei verlieren sich, wie vorher schon beschrieben, die aldehydischen Eigenschaften der Hydracellulose. Das spricht auch klar dafür, dass die Hydracellulose die Trägerin der reducirenden Eigenschaften ist, nicht etwa ein schon weit abgebautes Product, welches durch Natronlauge von gewöhnlicher Temperatur doch intact bliebe und seine aldehydischen Eigenschaften behielte.

Gegen Salzsäure verhält sich die Acidcellulose sehr charakteristisch. Sie löst sich nämlich in concentrirter Salzsäure auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser oder Zusatz von Alkalien unverändert aus. Erwärmt man aber die salzsaure Lösung oder lässt sie längere Zeit stehen, so wird durch Wasserzusatz nichts mehr gefällt, die Lösung reducirt dann sehr stark Fehling'sche Lösung; es ist dann eine Hydrolyse eingetreten, die mit der Acidcellulose unverhältnissmäßig glatter, als mit gewöhnlicher Cellulose vor sich geht.

Beim Trocknen aber verändern sich die Eigenschaften der Acidcellulose; vor Allem verliert sie ihre Löslichkeit in Natronlauge und ihren leichten Abbau durch concentrirte Salzsäure. Sie stellt dann eine hellgraue, äusserst harte, sprüde Masse vor, von etwa hornähnlicher Beschaffenheit, die sich pulvern lässt.

Bei 105° getrocknet. Asche 3.05 pCt. (Thonerde).

0.1763 g Sbst.: 0.2715 g CO₂, 0.1007 g H₂O.

0.2472 g Sbst.: 0.3820 g CO₂, 0.1419 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₂₁. Ber. C 43.7, H 6.1.

Gef. » 43.3, 43.4, » 6.5, 6.5.

Es liegt also in der analysirten Verbindung nicht mehr die Acidcellulose, sondern das unter Wasserabspaltung entstandene Acidcelluloselacton vor.

B. Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose.

Die Bildung der Acidcellulose respective des Acidcelluloselactons aus Hydracellulose durch Natronlaugeeinwirkung führte unmittelbar zu dem Versuch, direct Natronlauge auf die Cellulose reagiren zu lassen¹⁾. War die Bildung der Hydracellulose aus Cellulose ein hydrolytischer und kein oxydativer Process, so liess sich auch hierbei das Entstehen der Acidcellulose erwarten. Und das war in der That der Fall. Hydracellulose konnte andererseits dabei nicht als Reactionsproduct auftreten, weil diese doch, wie die früheren Untersuchungen gelehrt hatten, durch Natronlauge zerfällt. Ueberhaupt ist die Hydracellulose bisher noch nicht in so reinem Zustande beobachtet worden, wie wir sie in Händen hatten, da sie als aldehydische

¹⁾ Mangin, Compt. rend. 113, 1069.

Verbindung leicht weiteren Veränderungen ausgesetzt ist und die mit der Cellulose gewöhnlich in Reaction gebrachten Mittel, wie Schwefelsäure (Girard'sche Hydrocellulose, 42.2 pCt. C), gleich eine weitergehende Spaltung herbeigeführt hatten.

Zur Darstellung der Acidcellulose verfuhr man folgendermassen: Die Cellulose (65 g) wurde mit 80-procentiger Natronlauge in einer Schale übergossen, sodass sie von derselben bedeckt war und dann rasch zum Sieden erhitzt. Nach etwa einstündigem Kochen wurde die Lauge erst abgossen und dann auch aus der Papiermasse mit Händen, die durch Gummihandschuhe geschützt waren, tüchtig ausgepresst und schliesslich mit warmem Wasser ausgelaugt. Diese Operation wurde etwa achtmal wiederholt, wodurch sich die gesammte Cellulosemasse vollkommen aufgelöst hatte. Es ist also unter diesen Versuchsbedingungen die Cellulose vollständig hydrolysirbar. Aus den dunkel gefärbten Laugen, die durch Glaswolle sorgfältig filtrirt waren, wurde durch Ansäuern mit Schwefelsäure ein äusserst voluminöser Niederschlag erhalten, der die Acidcellulose vorstellt. Die Acidcellulose liess sich sehr schwer von den Mineralsubstanzen ganz auswaschen und brachten wir damit sechs Wochen zu, wie überhaupt die Eigenschaften der Cellulose, welche sie uns als Filtrationsmittel so unentbehrlich machen, die Untersuchung hier sehr erschwerte. Nach dem Trocknen stellte die Acidcellulose eine graue oder gelbliche Masse vor von hornartiger Beschaffenheit, also in genau derselben Weise, wie wir es von der Acidcellulose schon kannten. Die Ausbeute betrug 39 pCt.

Zur Analyse wurde die Verbindung zu einem feinen Pulver zerstoßen, um sie von hygroskopischer Feuchtigkeit besser befreien zu können, doch war die Masse so fest und spröde geworden, dass sie in einem Mineralmörser gepulvert werden musste.

Asche 2.53 pCt. (Thonerde).

0.2071 g Sbst.: 0.3243 g CO_2 , 0.1125 g H_2O .

0.2170 g Sbst.: 0.3399 g CO_2 , 0.1172 g H_2O .

0.2152 g Sbst.: 0.3366 g CO_2 , 0.1187 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_{31}$. Ber. C 43.7, H 6.1.

Gef. » 43.8, 43.8, 43.7, » 6.2, 6.2, 6.3.

In den Eigenschaften identificirte sich die hier gewonnene Acidcellulose vollständig mit der früher dargestellten und zwar in folgenden Punkten, die wir hier zusammenfassen wollen. Sie ist im feuchten Zustande in Natronlauge (ca. 8-proc.) klar löslich und fällt beim Neutralisiren wieder aus; in Ammoniak löst sie sich nicht; sie besitzt saure Reaction und bringt rothe Phenolphthaleinlösung zur Entfärbung. mit Jod-Jodkalium-Lösung entsteht keine Bläuung, sie besitzt keine Reductionswirkung, wie überhaupt keine aldehydischen Eigenschaften mehr, sie ist durch concentrirte Salzsäure äusserst leicht abzubauen.

sie ist in ihrer analytischen Zusammensetzung von der Cellulose unterschieden. Beim Trocknen verliert diese Acidcellulose ein Molekül Wasser und geht nach Eigenschaften und Analyse in ein Lacton über.

C. Einwirkung von Schweizer's Reagens auf Cellulose.

Die Auflösung der Cellulose in Schweizer's Reagens geschah durch einfaches Zusammenbringen beider unter Umschütteln. Die Lösung wurde dann soweit mit Wasser verdünnt, als sie noch die Cellulose in Lösung hielt, dann durch ein Faltenfilter filtrirt und aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Die Eigenschaften des so erhaltenen flockigen Niederschlages sind in jeder Beziehung mit denen der Acidcellulose übereinstimmend, doch zeigte sie noch ein wenig reducirende Eigenschaften gegen Fehling'sche Lösung, also noch einen geringen Gehalt an Hydracellulose. Asche 0.3 t.

0.2115 g Sbst.: 0.3396 g CO₂, 0.1218 g H₂O.

0.2078 g Sbst.: 0.3337 g CO₂, 0.1173 g H₂O.

0.2027 g Sbst.: 0.3243 g CO₂, verloren.

0.1951 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.1109 g H₂O.

C₃₆H₆₀O₃₁. Ber. C 43.7,

H 6.1.

Gef. > 43.9, 43.9, 43.8, 44.0, > 6.5, 6.3, 6.4.

Auch hier gilt für die analytischen Daten das oben Gesagte. Wir nehmen also auch hier in der (feuchten) Acidcellulose die Zusammensetzung C₃₆H₆₂O₃₂ an, aber in der getrockneten und analysirten das Lacton C₃₆H₆₀O₃₁.

D. Nitrohydrocellulosen.

Wie aus der bisherigen Untersuchung folgt, sind die Cellulose, Hydracellulose und Acidcellulose von einander verschieden und zwar sind die beiden letzteren Hydrolysirungsproducte der Cellulose. Da nun die Hydrolyse schon durch verhältnissmässig einfache Eingriffe vor sich gieng, war es auffallend, dass in den Nitrirungsproducten der Cellulose die starke Salpetersäure keinen hydrolysirenden Einfluss gehabt haben sollte, sondern nur einen nitrirenden.

Wir haben deshalb zur Entscheidung der Frage auf die drei oben erwähnten Cellulosen Salpetersäure einwirken lassen und völlige Identität zwischen den so entstandenen Nitroproducten, auch bezüglich ihres Molekulargewichtes, gefunden. Hieraus geht hervor, dass Salpetersäure aus Cellulose Nitrohydrocellulosen bildet; über die Einwirkung von Salpetersäure- und Schwefelsäure-Gemisch auf Cellulose liegen noch keine Versuche von uns vor.

Für diese Untersuchung kam es weniger darauf an, eine bestimmte Stufe der Nitrirung fest zu halten, als vielmehr die Nitro-

products unter einander völlig gleich zu haben, weshalb die Nitrirung überall auf gleiche Weise vorgenommen wurde und, um die Versuche recht einheitlich zu gestalten, nur mit Salpetersäure ohne Schwefelsäurezusatz nitriert wurde. Die Cellulosen wurden in lufttrocknem Zustande in Portionen von 4 g allmählich mit dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) versetzt und im Wasserbade, das auf etwa 85° erwärmt war, damit digerirt. Die zuerst zähflüssige Masse wurde mit einem Glasstabe tüchtig durcheinander gerührt, bis sie allmählich dünnflüssig wurde. Kohlensäureentwicklung wurde bei der Nitrirung nicht bemerkt. Die Nitroproducte schieden sich dann nach dem Eingiessen in Wasser als flockige Niederschläge aus. Sie wurden nun zuerst im Mörser tüchtig mit Wasser verrührt, abfiltrirt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser gewaschen, was gewöhnlich zwei Tage in Anspruch nahm. Dann wurde eine Trennung der verschiedenen Nitroproducte herbeigeführt, indem die Masse mit Aceton verrieben wurde. Hierbei blieb stets ein geringer Theil ungelöst zurück, der aber seiner kleinen Menge wegen nicht zur weiteren Untersuchung gelangte. Die acetonlösliche Nitrocellulose enthielt nun noch zwei Nitroverbindungen, die sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aethylalkohol trennen liessen. Die in Alkohol leicht lösliche Nitroverbindung war übrigens auch die acetonlöslichere. Diese Nitroverbindung stellte eine zerreibliche Masse dar, während die alkohollösliche aus nicht zerreiblichen, zusammenhängenden Films bestand. Diese letztere Nitroverbindung hatte übrigens die eigenthümliche Eigenschaft, von Platinblech angezogen zu werden. Es war nicht etwa eine bloße Adhäsion am Platin, sondern unverkennbar ein Anziehen ohne vorhergehende directe Berührung.

Die Art der Bildung und die Eigenschaften der erhaltenen Nitroverbindungen waren bei allen die gleichen, nur dass die Mengenverhältnisse der gebildeten acetonunlöslichen, acetonlöslichen resp. alkohollöslichen unter einander etwas schwankten.

Das schwierige Filtriren der verschiedenen Nitroverbindungen erschwerte die Arbeit auch hier bedeutend. Es wurde schliesslich am besten gefunden, ohne Anwendung von Saugvorrichtungen mit einfachen Faltenfiltern zu arbeiten. Nach dem oben Gesagten ergab sich die Ausführung folgendermaassen. Die rohen Nitroproducte wurden mit Aceton digerirt, die Auszüge erkalten gelassen und filtrirt, die Filtrate eingedampft und der dann bleibende Rückstand mit Alkohol verrieben und so oft damit ausgezogen, als noch vom Alkohol etwas aufgenommen wurde.

Die so erhaltenen Nitroproducte wurden analysirt und erwiesen sich alle als Gemische von Di- und Tri-Nitrohydrocellulosen und zwar in dem im Allgemeinen ganz gut stimmenden Verhältniss von.

$\frac{2}{3}$ Tri- und $\frac{1}{3}$ Di-Nitrohydrocellulose¹⁾. Zum Identitätsnachweis wurden von allen alkohollöslichen Nitroverbindungen vergleichsweise die Explosionspunkte (im Schmelzpunktsapparat), die polarimetrische Drehung und die Molekulargewichte aufgenommen. Die nur acetonlöslichen Nitroverbindungen eigneten sich wegen ihrer geringeren Löslichkeit nicht zu diesen letzteren Versuchen.

Hydralcellulose und Salpetersäure.

Explosionspunkt der alkohollöslichen Nitroverbindung 187—189°.

Eine 18,32-procentige Acetonlösung der alkohollöslichen Nitroverbindung drehte im 0,33 dm-Rohr + 1° 18'.

0,2104 g Sbst.: 0,2466 g CO₂, 0,0790 g H₂O.

0,2140 g Sbst.: 0,2522 g CO₂, 0,0800 g H₂O.

0,1944 g Sbst.: 14,75 ccm N (18°, 760 mm).

0,2082 g Sbst.: 15,5 ccm N (18°, 761 mm).

C₁₂H₁₀₈O₄₄(NO₃)₁₈($\frac{1}{6}$). } Ber. C 32,0, H 4,0, N 8,3.

C₁₂H₁₁₂O₅₀(NO₃)₁₂($\frac{2}{3}$). } Gef. » 31,9, 32,1, » 4,2, 4,2, » 8,8, 8,9.

Acetonlösliches Nitroproduct.

0,1962 g Sbst.: 0,2814 g CO₂, 0,0793 g H₂O.

0,2086 g Sbst.: 14,4 ccm N (20°, 764 mm).

C₁₂H₁₀₈O₄₄(NO₃)₁₈($\frac{1}{6}$). } Ber. C 32,0, H 4,0, N 8,3.

C₁₂H₁₁₂O₅₀(NO₃)₁₂($\frac{2}{3}$). } Gef. » 32,17, » 4,5, » 8,19.

Acidcelluloselacton (aus Schweizer's Reagens und Cellulose) und Salpetersäure.

Alkohollösliche Nitroverbindung.

Explosionspunkt 188—191°. (Nach verschiedenen Versuchen.)

Eine 22,61-procentige Acetonlösung drehte im 0,33 dm-Rohr + 1° 35'.

0,2143 g Sbst.: 0,2522 g CO₂, 0,0966 g H₂O.

0,2269 g Sbst.: 0,2719 g CO₂, 0,0862 g H₂O.

Ber. C 32,0, H 4,0.

Gef. » 32,1, 32,7, » 5,0, 4,25.

Acetonlösliches Nitroproduct.

0,2165 g Sbst.: 0,2533 g CO₂, 0,0903 g H₂O.

0,2308 g Sbst.: 16,4 ccm N (20°, 759 mm).

Ber. C 32,0, H 4,00, N 8,3.

Gef. » 31,9, » 4,7, » 8,2.

¹⁾ Die Elementaranalyse aller Nitroverbindungen wurde trotz ihrer leichten Verpuffung in der gewöhnlichen Weise mit gepulvertem Kupferoxyd vorgenommen. Eine Explosion trat dabei nie ein. — Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, da die von Lunge angegebene Methode mittels des Nitrometers stets zu niedrige Werthe ergab. Die Nitroverbindungen, die sich in concentrirter Schwefelsäure nämlich nicht leicht auflösten, erlitten dabei schon etwas Zersetzung, ehe sie in das Nitrometerrohr hinein gelangten. — Vergleiche die von Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 441, neuerdings angegebene Verbesserungen seiner Stickstoffbestimmungsmethode.

Acidcelluloselacton (aus Natronlauge und Cellulose) und
Salpetersäure.

Alkohollösliche Nitroverbindung.

Explosionspunkt 184°.

Eine 8.83-procentige Acetonlösung ergab im 0.33 dm-Rohr eine Ablenkung von + 30'; eine 17.78-procentige + 1° 8'.

0.1541 g Sbst.: 0.1779 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

0.1779 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 766 mm).

0.1988 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 766 mm).

Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.8.

Gef. » 31.54, » 4.5, » 8.15, 8.8.

Acetonlösliche Nitroverbindung.

0.1583 g Sbst.: 0.1869 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

0.1872 g Sbst.: 12.8 ccm N (22°, 760 mm).

Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.8.

Gef. » 33.2, » 4.9, » 7.8.

Bei dieser Nitroverbindung war etwas mehr Dinitroverbindung gebildet.

Cellulose und Salpetersäure.

Alkohollösliche Nitroverbindung.

Explosionspunkt 191—193°. Eine 17.81-procentige Acetonlösung drehte im 0.33 dm-Rohr + 1° 19'; eine 20.33-procentige + 1° 25'.

0.3026 g Sbst.: 0.2386 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

0.2221 g Sbst.: 16.7 ccm N (21.5°, 760 mm).

Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.8.

Gef. » 32.1, » 4.5, » 8.6.

Acetonlösliche Nitroverbindung.

0.2146 g Sbst.: 0.2557 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

0.2083 g Sbst.: 14.3 ccm N (20°, 758 mm).

Ber. C 32.0, H 4.0, N 8.8.

Gef. » 32.5, » 4.64, » 7.9.

Aus den vorliegenden Ergebnissen ersieht man eine ganz gute Uebereinstimmung der verschiedenen Nitro-Cellulosen mit einander. Dasjenige Kriterium aber, welches den Ausschlag geben musste, war die Molekulargewichtsbestimmung, besonders auch deswegen, weil die Werthe der verschiedenen Molekulargewichte sich doch hier mindestens um das Doppelte von einander unterscheiden müssten. Es war ein glücklicher Umstand, dass gerade während des Ganges dieser Arbeit durch die Molekulargewichtsbestimmungsmethode von Landsberger-Blasius ein Verfahren geschaffen wurde, das in seiner praktischen Ausführung alle früheren Methoden durch Einfachheit und Sicherheit übertraf und das wir auch für unseren Zweck, wo doch nur eine sehr

geringe Siedepunkterhöhung eintreten konnte, durch eine kleine Modification brauchbar machen konnten. Zur Temperaturablesung wählten wir ein Beckmann'sches Thermometer, in $\frac{1}{100}^{\circ}$ getheilt. Als Lösungsmittel diente uns Aceton und zwar aus der Bisulfidverbindung gereinigtes. Aber auch dieses zeigte keinen für unsere Zwecke genügend constanten Siedepunkt. Es zeigte sich dabei, dass derselbe nicht abwechselnd sank und stieg, sondern er war stets langsam steigend, sodass wir annehmen mussten, dass das langsame Ansteigen des Siedepunktes eine Art fractionirter Destillation vorstellte, bei der das wasserreichere Aceton zum Schluss überdestillirte. Nach einer Unzahl von vergeblichen Versuchen und abgeänderten Versuchsbedingungen, den Siedepunkt constant zu erhalten, erreichten wir es schliesslich, durch Hineinbringen von ausgeglühtem Chlorcalcium in den mit Aceton beschickten Kolben. Mit dieser Methode kamen wir zum Ziel, und es gelang so, den Siedepunkt auf $\frac{1}{1000}^{\circ}$ ca. 40—50 Sekunden constant zu halten. Die Versuche wurden stets so vorgenommen, dass erst zwei Bestimmungen mit der reinen Acetonlösung ausgeführt wurden und erst, wenn diese bis auf $\frac{1}{1000}^{\circ}$ unter einander stimmten, wurde die Bestimmung darauf folgen gelassen. Es wurde stets soviel Nitrohydrocellulose genommen (1.8—2.8 g Substanz), dass die Siedepunkterhöhung ca. 1 Decigrad ausmachte.

Wegen der zu geringen Löslichkeit des acetonlöslichen Nitroproducts mussten wir verzichten, von demselben das Molekulargewicht zu bestimmen¹⁾ und uns mit dem alkohollöslichen begnügen.

Dabei ergab sich für die Nitrohydrocellulose

aus Cellulose	das Molekulargewicht	1253, 1303, 1369, 1280,
Hydracellulose	„	1164, 1394, 1383, 1487,
Acidcellulose (aus Schweizer's Reagens)		1272, 1147, 1356, 1412 ²⁾ .

Die oben angegebene Zusammensetzung für die analysirten Nitrohydrocellulosen beträgt im Molekulargewicht 1350. Dieses, welches 36 Kohlenstoffatome für die Hydracellulose annimmt, ist in genügender Uebereinstimmung mit den hier gefundenen Zahlen, sodass wir der Hydracellulose die Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ zuertheilen dürfen.

¹⁾ Wir haben allerdings auch eine ziemlich lange Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen mit der acetonlöslichen durchgeführt, doch waren die Differenzen der einzelnen Bestimmungen unter einander so gross, dass wir an dieser Stelle auf die Wiedergabe verzichten. Es scheint aber, nach dem Mittel der Versuche zu schliessen, als ob die Molekulargewichte der alkohollöslichen und acetonlöslichen gleich seien.

²⁾ Aceton scheint bei längerem Kochen auf die Nitrocellulosen zersetzend zu wirken. Wir werden weitere Versuche darüber noch vornehmen.

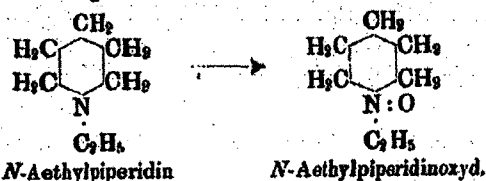
Nach der von uns angenommenen Bildungsweise der Hydrat-cellulose aus Cellulose, kommt der Cellulose die Formel $C_{17}H_{32}O_{20}$ zu. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

395. M. Auerbach und R. Wolfenstein: Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf tertiäre Basen.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten Wernick und Wolfenstein¹⁾ eine Untersuchung über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf *N*-Methyl- und *N*-Aethyl-Piperidin. Hierbei verlief die Reaction so, dass ein Molekül der Base ein Atom Sauerstoff direct aufnahm, und so der dreiwertige Stickstoff in den fünfwerthigen überging:



Um die allgemeine Gültigkeit dieser Reaction zu zeigen, haben wir sie in der vorliegenden Untersuchung auf *N*-Propyl-, Isoamyl- und Benzyl-Piperidin angewandt und auch hierbei die erwarteten Aminoxyde erhalten. Während des Ganges dieser Arbeit wurde die Reaction auch von Bamberger und Tschirner²⁾ auf tertiäre alkylirte Anilinbasen übertragen und führte ebenfalls dort zu den analogen Verbindungen.

Scheint so einerseits diese Reaction allgemeine Gültigkeit für tertiäre Basen zu besitzen, so haben wir doch andererseits die Grenze ihrer Anwendbarkeit festsetzen können. Substituiert man nämlich die Alkylgruppen durch Acylreste, so versagt die Reaction vollkommen. Das Wasserstoffsperoxyd wirkt auf solche Verbindungen nicht mehr ein. Während also Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isoamyl- und Benzyl-Piperidin den Sauerstoff aus dem Wasserstoffsperoxyd mit Leichtigkeit binden, erfahren nach unseren Versuchen Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Isovaleryl- und Benzoyl-Piperidin keine Spur einer derartigen Reaction. So bildet diese Untersuchung auch einen Beitrag zu der Menshutkin'schen³⁾ Hypothese, dass die Nähe einer sauren

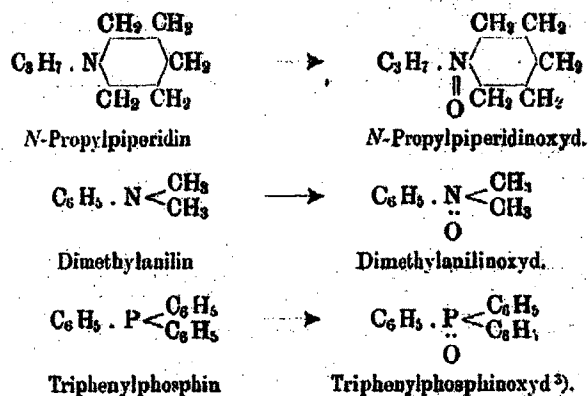
¹⁾ Diese Berichte 81, 1558.

²⁾ Diese Berichte 32, 342.

³⁾ Diese Berichte 28, 1406.

Gruppe den dreiwertigen Stickstoff verhindert, in den fünfwertigen Zustand überzugehen.

Diese Aminoxyde vom Typus R_3NO ¹⁾ treten nun ferner in vollkommene Analogie zu den Arsin-, Stibin- und Phosphin-Oxyden, die schon lange gut bekannt sind. Für die Aminoxyde ist jetzt auch in der vorliegenden Reaction ein Darstellungsverfahren von allgemeiner Anwendbarkeit gegeben. Während aber die Trialkylphosphine u. s. w. den Sauerstoff schon mit Leichtigkeit aus der Luft aufnehmen, um in die Oxyde überzugehen, und bei den Triphenylphosphinen u. s. w. dieser Uebergang noch leicht stattfindet²⁾, ist hier bei den Stickstoffverbindungen, entsprechend der geringeren Verwandtschaft des Stickstoffs zum Sauerstoff, ein energisch oxydirender Körper nöthig, wie es in diesem Falle das Wasserstoffsuperoxyd ist. Sonst stehen aber diese Verbindungen des Stickstoffs in vollständiger Uebereinstimmung mit den entsprechenden der andern Metalloide, wie aus folgenden Formelbildern hervorgeht.



Die vorliegenden Versuche, welche den Constitutionsnachweis der Alkylpiperidinoxide erbringen, mussten sich in erster Linie mit der Bindung des Sauerstoffatoms beschäftigen und die leichte Abspaltbarkeit desselben zeigen. Dies gelang leicht durch die verschiedensten Mittel, wie concentrirte Salzsäure, durch einfaches Erhitzen der Oxyde, durch Jodwasserstoffsäure, salpetrige Säure und schweflige Säure.

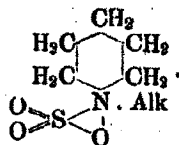
¹⁾ Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2058.

²⁾ Michaelis und La Coste, diese Berichte 18, 2118.

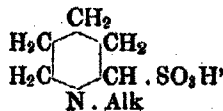
³⁾ Nach obigen ausführlichen Auseinandersetzungen wird Bamberger jetzt wohl zustimmen, dass die Bildung von Aminoxyden aus tertiären alkylierten Basen und Wasserstoffsuperoxyd eine Reaction ist, die »allgemeintypische Bedeutung« besitzt. (Diese Berichte 32, 1160.) W.

Bei der Einwirkung der letzteren konnten wir ein interessantes Zwischenproduct fassen¹⁾. Leitet man nämlich schweflige Säure in eine kalte, wässrige oder auch in eine absolut trockne Chloroformlösung von Alkylpiperidinoxid, so erhält man weisse Krystalle, die sich aus der wässrigen Lösung direct abscheiden oder aus der Chloroformlösung nach Verdunsten des Chloroforms erhalten werden.

Diese Substanz, die ihrem analytischen Befund nach direct durch Zusammentritt der Alkylpiperidinoxide mit Schwefligsäureanhydrid entsteht, zeigt vollkommen neutrale Reaction, ist weder ein Salz der schwefligen, noch der Schwefelsäure, denn sie ist weder im Stande, die geringste Menge Jodstärkeblau zu entfärben, noch mit Chlorbaryumlösung zu reagiren. Durch Erwärmen mit Wasser oder schon beim längeren Liegen an feuchter Luft zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Schwefelsäure und Alkylpiperidin. Da ferner durch die Molekulargewichtsbestimmung die hier vorliegenden Verbindungen als monomolekular erkannt wurden, so lässt sich nur folgende Constitutionsformel dafür aufstellen:



Auch von den isomeren *N*-Alkylpiperidinsulfosäuren,



ist sie unterschieden durch ihre neutrale Reaction, durch ihre Unfähigkeit, Salze zu bilden, und durch ihren leichten Zerfall beim Erwärmen mit Wasser, während die Piperidinsulfosäure, die der Eine von uns früher dargestellt hatte²⁾, nur beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure zersetzt wird.

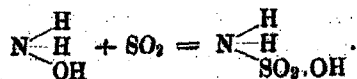
Das Bemerkenswerthe an unserer Verbindung ist die ringförmige Verkettung zwischen Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

Die Alkylpiperidinoxide können als Hydroxylamine mit fünfwerthigem Stickstoff betrachtet werden. Nun verläuft die Einwirkung zwischen Hydroxylamin (mit dreiwertigem Stickstoff) und schwefliger

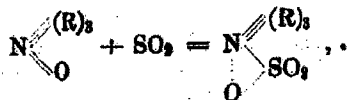
¹⁾ Ueber diesen Theil der Untersuchung wurde in der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft am 10. Juli 1899 von R. Wolfenstein referirt.

²⁾ Diese Berichte 26, 2991.

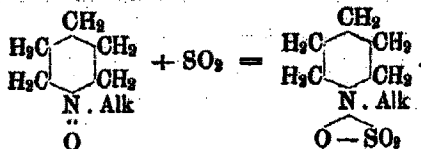
Säure, wie Raschig¹⁾ neuerdings wieder betont, unter Bildung von Sulfaminsäure,



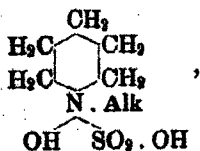
Wie wir hier festgestellt haben, geht die Einwirkung von schwefeliger Säure auf Hydroxylamin mit fünfwerthig festgelegtem Stickstoffatom aber in anderer Weise vor sich:



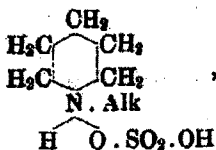
also, auf unsern speciellen Fall der Alkylpiperidinoxyde übertragen, folgendermaassen:



Wir sehen diese letztere Verbindung als das Anhydrid einer unbeständigen *N*-Alkyl-*N*-oxypiperidinsulfonsäure,



an, die sehr leicht folgende Umlagerung erfährt:



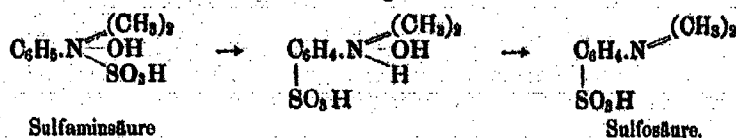
also das schwefelsaure Salz des betreffenden Alkylpiperidins bildet, welches wir auch thatsächlich aus dem Anhydrid durch Einwirkung von Wasser erhielten.

Bamberger und Tschirner²⁾, welche die Einwirkung zwischen Dimethylanilinoxyd und schwefeliger Säure studirten, gelangten zu einem etwas anderen Reactionsverlauf. Zwar konnten sie aus dem Dimethylanilinoxyd auch Dimethylanilin regeneriren, analog den obigen von uns

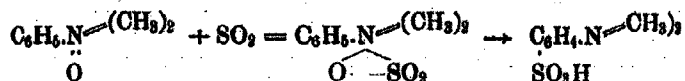
¹⁾ Diese Berichte 26, 2991.

²⁾ Diese Berichte 32, 1882.

ausgeführten Versuchen, aber in der Hauptsache erhielten sie *o*- und *p*-Dimethylanilinsulfosäuren. Die Entstehung dieser letzteren schreiben sie einer vorangegangenen intermediären Bildung einer Sulfaminsäure zu, die sich in die Sulfosäure umlagert.



Bamberger und Tschirner deuten also die Reaction durch vorausgegangene Aufnahme und Abspaltung von Wasser; das vermutete Zwischenproduct aber, die Sulfaminsäure, konnten sie nicht fassen, während wir bei der analogen Reaction das Additionsproduct von Schwefligsäureanhydrid mit Alkylpiperidinoxid in Händen hatten und analysiren konnten. So wäre es leicht möglich, dass die schweflige Säure sich auch an das Dimethylanilinoxid nur einfach anlagert und durch Isomerisation die entsprechenden Sulfosäuren bildet.



Propylpiperidinoxid, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_7$.

Als Ausgangsmaterial für das Propylpiperidinoxid diente das Propylpiperidin. Dieses wurde im Allgemeinen nach der Cahours'schen Methode¹⁾ durch 18-stündiges Erhitzen von Piperidin (80 g), Propylbromid (45 g) und etwas Aetzkali im Bombenrohr auf 120° gewonnen. Der Röhreninhalt wurde dann mit Wasser in einen Rundkolben gespült, überdestillirt, von unverändertem Piperidin durch Benzoylchlorid getrennt und durch fractionirte Destillation gereinigt. Das so erhaltene reine Propylpiperidin (34 g, d. i. 70 pCt. der ber. Menge) sott bei 149—150°.

Zur näheren Charakterisirung der schon von Ladenburg²⁾ kurz beschriebenen Base wurden noch dargestellt: das salzsaure Salz; hygroskopisch, Schmp. 212—213°.

0.1986 g Sbst.: 15.4 ccm N (744 mm, 16.5°).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl}$. Ber. N 8.56. Gef. N 8.85.

Das Platindoppelsalz, aus alkoholischer Lösung gefällt, schmilzt bei 179°. Pikrat, gelbe Nadeln, Schmp. 121°.

Das so gewonnene Propylpiperidin (14.5 g) wurde mit 5-procentigem Wasserstoffsperoxyd (80 g) und der zur Lösung nöthigen Menge Ace-

¹⁾ Ann. de chim. et phys. [3] 88, 74.

²⁾ Diese Berichte 14, 1348.

ton (64 g) angesetzt. Nach ca. 2 Wochen war alles Wasserstoffsperoxyd verbraucht. Darauf wurde das Aceton abdestillirt, unverändertes Propylpiperidin nach Zusatz von Baryt abgetrieben, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt und das Filtrat im Vacuum zur Trockne gebracht. So hinterblieb das gebildete Propylpiperidinoxid als eine krystallinische Masse, die wegen ihrer Hygroskopicität zur Analyse nicht geeignet war und deshalb in Form ihres gut krystallisirenden Pikrats analysirt wurde. Schmp. 105°.

0.2492 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.1253 g H₂O.

0.2349 g Sbst.: 0.3896 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

0.2202 g Sbst.: 28.8 ccm N (759.9 mm, 19.5°).

C₁₄H₂₀N₄O₈. Ber. C 45.16, H 5.37, N 15.05.

Gef. » 44.93, 45.22, » 5.57, 5.75, » 15.08.

Das Propylpiperidinoxid ist in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, unlöslich in Aether und Ligroin. Aus einer wässrigen Jodkaliumlösung macht es bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure Jod frei. Die halogenwasserstoffsäuren Salze erstarren krystallinisch im Luftpumpenexsiccator, zerfliessen aber sofort an der Luft. Platinchlorid giebt keinen Niederschlag; das Goldsalz ist ölig.

Einwirkung von Salzsäure auf Propylpiperidinoxid. Sechs Röhren mit je 2 g Propylpiperidinoxid und 16 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure wurden 5 Stdn. auf 220—230° erhitzt. Der Röhreninhalt war theilweise verharzt, was die Ausbeute an gebildetem Propylpiperidin natürlich beeinträchtigte. Das Reactionsproduct wurde zur Trockne gebracht, mit Wasser aufgenommen und vom Harz abfiltrirt. Das Filtrat enthielt das Propylpiperidin (1.6 g), das durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, getrocknet und destillirt wurde. Sdp. 149°.

0.1105 g Sbst.: 0.3059 g CO₂, 0.1338 g H₂O.

C₉H₁₇N. Ber. C 75.39, H 13.39.

Gef. » 75.47, » 13.44.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Propylpiperidinoxid. Propylpiperidinoxid (1.3 g) wurde in Wasser gelöst; mit verdünnter Salzsäure (1 g) versetzt, allmählich eine Lösung von Natriumnitrit (1 g) hinzugefügt und 1 Std. auf dem Wasserbade erhitzt. Hierdurch wurde alles Propylpiperidinoxid zum Propylpiperidin reducirt, das als Platinsalz bestimmt wurde.

0.0980 g Sbst. 0.0289 g Pt.

[C₉H₁₇N.HCl]₂PtCl₄. Ber. Pt 29.4, Gef. Pt 29.4.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Propylpiperidinoxid. Propylpiperidinoxid (4.5 g) wurde in absolut trockenem Chloroform gelöst und in die Lösung getrocknete schweflige Säure eingeleitet. Nach 1/4-stündigem Einleiten wurde das Chloroform schnell verdunstet; es hinterblieb dann ein weisser Rückstand, der mit Wasser

so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat garnicht mehr sauer reagirte. Der so erhaltene Körper, der auch durch Einleiten von schwefliger Säure in eine wässrige Lösung des Propylpiperidinoxys gewonnen wurde, eine Darstellungsmethode, die gewöhnlich zur Anwendung gelangte, wurde getrocknet und gab folgende Analysenzahlen. Schmp. 131°.

0.1603 g Sbst.: 0.2735 g CO₂, 0.1290 g H₂O.

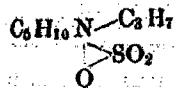
0.1695 g Sbst.: 0.001092 g N (7.8 cem ¹/₁₀ norm. H₂SO₄)¹⁾.

0.1843 g Sbst.: 0.2077 g BaSO₄.

C₈H₁₇NSO₃. Ber. C 46.37, H 8.21, N 6.76, S 15.45.

Gef. » 46.52, » 8.92, » 6.45, » 15.46.

Nach den in der Einleitung gemachten Ausführungen kommt der Substanz folgende Constitution zu:



Dass diese Verbindung monomolekular ist, bewies eine nach der Laudsberger'schen Methode ausgeführte Bestimmung.

0.1235 g Sbst. gel. in 10.92 g Aceton: Erhöhung 1.87°.

C₈H₁₇NSO₃. Ber. M 207. Gef. M 196.

In Wasser und Aether ist das *N*-Oxy-*N*-Propylpiperidinsulfosäureanhydrid sehr schwer löslich; in Chloroform, Aceton und Benzol löst es sich leicht. An feuchter Luft zersetzt es sich unter Wasseraufnahme in Propylpiperidin und Schwefelsäure, eine Reaction, die sich auch schon bei der Bildung des Anhydrids durch Einleiten der schwefligen Säure in die wässrige Propylpiperidinoxylösung nebenbei vollzieht, denn in dem Filtrat der Krystalle vom *N*-Oxy-*N*-Propylpiperidinsulfosäureanhydrid war stets eine grössere Menge schwefelsauren Propylpiperidins nachweisbar, was auch durch die Analyse des Propylpiperidins in Form seines Platinsalzes bestätigt wurde.

0.0809 g Sbst.: 0.0239 g Pt.

[C₈H₁₇N.HCl]₂PtCl₄. Ber. Pt 29.4. Gef. Pt 29.5.

Einwirkung der Hitze auf Propylpiperidinoxid. Propylpiperidinoxid (je 3.5 g) wurde in einem Fractionirkölbehen erwärmt. Das Propylpiperidinoxid zersetzte sich hierbei unter Abspaltung eines Gases, das, in Bromwasser geleitet, dieses entfärbte. Die so gebildete Bromverbindung schied sich als Oel ab und sott nach dem Waschen

¹⁾ Anmerkung. Die meisten Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl-Krüger (diese Berichte 27, 209) ausgeführt, da bei der Bestimmung nach Dumas die Zersetzung nicht immer eine vollständige war und dem Stickstoffvolumen im Eudiometerrohr noch Kohlenwasserstoffe beigemischt waren.

mit verdünnter Natronlauge und Trocknen über Glaubersalz bei 141°. Durch die Analyse zeigte sie sich als Propylenbromid.

0.1860 g Sbst.: 0.3455 g AgBr.

C_3H_5Br . Ber. Br 79.20. Gef. Br 79.05.

Das abgespaltene Gas war also Propylen.

Der Kolbenrückstand erwies sich durch seine Eigenschaften — krystallinische Masse vom Sdp. 173° mit starkem Reduktionsvermögen, Bildung einer Benzoylverbindung, Schmp. 65° — als δ -Aminovaleraldehyd, der auch bei der Destillation von Aethylpiperidinoxid¹⁾ in analoger Weise entstanden war. Zur Analyse wurde er in das chlorwasserstoffsäure Salz übergeführt. Schmp. 141°.

0.1817 g Sbst.: 0.2900 g CO_2 , 0.1493 g H_2O .

$C_6H_{11}NO.HCl$. Ber. C 43.64, H 8.83.

Gef. » 43.58, » 9.12.

Isoamylpiperidinoxid, $C_6H_{10}N \begin{matrix} \diagup C_5H_{11} \\ \diagdown O \end{matrix}$.

Das Isoamylpiperidin²⁾ wurde vollkommen analog dem Propylpiperidin aus Piperidin und Isoamylbromid gewonnen. Von Salzen wurden neu dargestellt das Golddoppelsalz, Schmp. 128°, und das Pikrat, Schmp. 133°.

Auch das Isoamylpiperidinoxid wurde wie das Propylpiperidinoxid erhalten. Es ist weniger hygroskopisch, als dieses. Vom Isoamylpiperidin ist es durch seinen festen Aggregatzustand unterschieden, ferner dadurch, dass es kein Platindoppelsalz giebt und ein öliges Goldsalz liefert.

Das salzsaure Salz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, das es im Exsiccator unter Verwittern verliert.

0.1284 g Sbst.: 0.0099 g H_2O .

$C_{10}H_{21}NO.HCl + H_2O$. Ber. H_2O 7.9. Gef. H_2O 7.7.

Salzsaures Salz, Schmp. 102°.

0.1875 g Sbst.: 0.3973 g CO_2 , 0.1821 g H_2O .

0.1185 g Sbst.: 0.0819 g AgCl.

$C_{10}H_{21}NO.HCl$. Ber. C 57.83, H 10.60, Cl 17.10.

Gef. » 57.78, » 10.79, » 17.09.

Jodwasserstoffsäures Amylpiperidinoxid, Schmp. 86°.

0.2033 g Sbst.: 0.1595 g AgJ.

$C_{10}H_{21}NO.HJ$. Ber. J 42.4. Gef. J 42.5.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1553.

²⁾ Cahours, *Annales de chimie et physique* [3] 38, 74, und Schotten, diese Berichte 15, 421.

Pikrat, gelbe Nadeln, Schmp. 112°.

0.2313 g Sbst.: 0.4055 g CO₂, 0.1278 g H₂O.

C₁₆H₂₄N₄O₆. Ber. C 48.0, H 6.0.

Gef. » 47.80, » 6.13.

Einwirkung von Salzsäure auf Isoamylpiperidinoxid.
Durch Erhitzen auf 170° mit concentrirter Salzsäure (32 ccm) wurde das Isoamylpiperidinoxid (4 g) zu Isoamylpiperidin (1.9 g) reducirt. Auch hierbei fand etwas Verharzung statt. Aus dem Reactionsgemisch wurde das Isoamylpiperidin auf die vorher beschriebene Weise gewonnen. Sdp. 186—188°.

0.1520 g Sbst.: 0.4325 g CO₂, 0.1905 g H₂O.

0.1979 g Sbst.: 0.5611 g CO₂, 0.2462 g H₂O.

C₁₀H₂₁N. Ber. C 77.41, H 13.54.

Gef. » 77.58, 77.82, » 13.92, 13.80.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Isoamylpiperidinoxid. Verlieh die Reduction mit Salzsäure durch die theilweise Verharzung nicht quantitativ, so kamen wir zu einer quantitativen Reduction bei der Anwendung von Jodwasserstoffsäure, da sich hierbei die Temperatur niedriger halten liess. Jodwasserstoffsaures Amylpiperidinoxid (1 g) wurde mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade 5 Stdn. am Rückflusskühler erhitzt, das gebildete Isoamylpiperidin aus alkalischer Lösung destillirt, in das salzsaure Salz verwandelt (0.5 g) und zur Analyse in das Golddoppelsalz übergeführt. Schmp. 128°.

0.0751 g Sbst.: 0.0298 g Au.

C₁₀H₂₁N. HCl + AuCl₃. Ber. Au 39.7. Gef. Au 39.6.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Isoamylpiperidinoxid.

Die Reduction der oxydirten Base ging bei Anwesenheit von Chlorbaryum stets bis zum Isoamylpiperidin und konnte so direct sichtbar gemacht werden, denn die gebildete Schwefelsäure setzte sich sofort mit dem Chlorbaryum um. Aus dem Filtrat des Baryumsulfats wurde mit Kalilauge das Isoamylpiperidin in Freiheit gesetzt und als Goldsalz bestimmt.

0.0646 g Sbst.: 0.0256 g Au.

C₁₀H₂₁N. HCl + AuCl₃. Ber. Au 39.7. Gef. Au 39.6.

Wurde aber die schweflige Säure — bei Abwesenheit von Chlorbaryum — in eine wässrige Lösung von Isoamylpiperidinoxid geleitet, so fielen weisse Krystalle aus, die abfiltrirt, bis zur absolut neutralen Reaction des Filtrats gewaschen wurden und im Luftpumpenexsiccator getrocknet, folgende analytische Daten ergaben. Schmp. 141°.

0.1597 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.1382 g H₂O.
 0.1758 g Sbst.: 0.3306 g CO₂, 0.1502 g H₂O.
 0.1672 g Sbst.: 0.00994 g N (7.1 ccm $\frac{1}{10}$ N. H₂SO₄).
 0.1567 g Sbst.: 0.1584 g BaSO₄.

C₁₀H₂₁NSO₂. Ber. C 51.06, H 8.93, N 5.95, S 13.61.
 Gef. » 51.17, 51.26, » 9.66, 9.47, » 5.94, » 13.87.

Nach der Landsberger'schen Siedemethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen gaben auf obige Formel stimmende Zahlen.

0.302 g Sbst. gelöst in 10.05 g Aceton: Erhöhung 0.21°.

0.2125 g Sbst. gelöst in 9.34 g Aceton: Erhöhung 0.16°.

C₁₀H₂₁NSO₂. Ber. M 235. Gef. M 237, 235.

Das so vorliegende *N*-Oxy-*N*-isoamylpiperidinsulfosäureanhydrid ist in Wasser und Aether unlöslich, löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. Beim Liegen an feuchter Luft lagert es sich unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser zu dem nicht krystallisierenden, sauren, schwefelsauren Isoamylpiperidin um. Diese Reaction konnte beim Erhitzen der Substanz im Luftbad auf 90° sogar quantitativ verfolgt werden.

0.1044 g Sbst. addiren 0.0069 g H₂O; Ber. 0.0080 g H₂O.

0.1124 g Sbst.: 0.1086 g BaSO₄.

C₁₀H₂₁N. H₂SO₄. Ber. S 12.7. Gef. S 12.7.

Einwirkung der Hitze auf Isoamylpiperidinoxid.

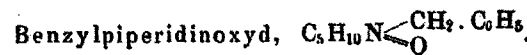
Isoamylpiperidinoxid (3 g) wurde der trockenen Destillation unterworfen. Die Reaction verlief hierbei in der Hauptsache unter Zersetzung in Isoamylpiperidin und Sauerstoff. Das regenerirte Isoamylpiperidin wurde in das Pikrat umgewandelt und als solches analysirt. Schmp. 133°.

0.1592 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₁₆H₂₄N₄O₇. Ber. C 50.00, H 6.25.

Gef. » 50.38, » 6.42.

Die Reaction findet also in anderer Weise, als beim Propylpiperidinoxid statt, während beim Methylpiperidinoxid derselbe Reactionsverlauf schon beobachtet war.



Das Benzylpiperidin¹⁾ wurde aus Piperidin und Benzylchlorid bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge dargestellt. Aus dem sauer gemachten Reaktionsgemisch wurde unverändertes Benzylchlorid durch Aether entfernt, dann mit Alkali übersättigt und das abgeschiedene Benzylpiperidin in Aether aufgenommen. Sdp. 245°.

¹⁾ Diese Berichte 15, 430.

Das Benzylpiperidinoxid wurde in der gewöhnlichen Weise aus Benzylpiperidin (20 g), 10-procentigem Wasserstoffsperoxyd (50 g) und Aceton (106 g) gewonnen. Nach dem Abdestilliren des Acetons wurde unverändertes Benzylpiperidin mit Aether entfernt und aus dem Rückstand nach Verdunsten des Wassers das Benzylpiperidinoxid in grossen, hygroskopischen Krystallen erhalten, die aus Aceton und Aether in glänzenden, sternförmig angeordneten Nadeln krystallisirten. Schmp. 148°. Die Analyse ergab die Anwesenheit von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das aber nicht ohne gleichzeitige Zersetzung der Verbindung auszutreiben war.

0,1974 g Subst.: 0,5198 g CO_2 , 0,1681 g H_2O .

0,1800 g Subst.: 11,63 mm N (741,8 mm, 22°).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 72,00, H 9,00, N 7,00.

Gef. » 71,80, » 9,16, » 7,17.

Die halogenwasserstoffsauren Salze krystallisiren nicht, das Platinsalz ist ölig.

Pikrat, glänzende Kryställchen, Schmp. 128°.

0,2395 g Subst.: 0,4586 g CO_2 , 0,1119 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. C 51,43, H 4,76.

Gef. » 51,64, » 5,18.

Einwirkung von Salzsäure auf Benzylpiperidinoxid.

Benzylpiperidinoxid (2 g) wurde mit concentrirter Salzsäure (20 cem) 4 Stunden auf 160° erhitzt. Auch hierbei wurde der Sauerstoff abgespalten, indem er gleichzeitig auf einen Theil der Reactionsmasse verharzend wirkte. Das Benzylpiperidin wurde als Platinsalz bestimmt. Schmp. 191—193°.

0,0986 g Subst.: 0,0249 g Pt.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}.\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 25,5. Gef. Pt 25,3.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Benzylpiperidinoxid.

In eine wässrige Benzylpiperidinoxidlösung wurde schweflige Säure geleitet; sofort fiel N-Oxy-N-Benzylpiperidinsulfosäureanhydrid als krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltrirt, sorgfältig gewaschen und getrocknet wurde. Schmp. 131—132°. Analyse ¹⁾:

0,1897 g Subst.: 0,3908 g CO_2 , 0,1290 g H_2O .

0,2095 g Subst.: 0,001064 g N (7,6 cem $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4).

0,1163 g Subst.: 0,1047 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NSO}_3$. Ber. C 56,47, H 6,66, N 5,49, S 12,54.

Gef. » 56,17, » 7,54, » 5,08, » 12,36.

¹⁾ Bei allen Analysen der Schwefelverbindungen ist wegen der Anwendung von Bleichromat ein zu hoher Wassergehalt gefunden worden.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.2135 g gelöst in 10.9 g Aceton. Erhöhung 0.125.

Ber. M 255. Gef. M 249.

Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf 100° ging die Verbindung unter Wasseraufnahme in das nicht krystallisierende saure schwefelsaure Benzylpiperidin über.

0.1062 g Sbst. addiren 0.0079 g H_2O . Ber. 0.0074 g H_2O .0.1196 g Sbst.: 0.0959 g $BaSO_4$. $C_{12}H_{17}N \cdot SO_4H_2$. Ber. S 11.72. Gef. 11.51.

In dem obigen Filtrat von den Krystallen des *N*-Oxy-*N*-Benzylpiperidinsulfosäureanhydrids befand sich Benzylpiperidin, das als Platinsalz bestimmt wurde.

0.1660 g Sbst.: 0.2301 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . $(C_{12}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. C 37.89, H 4.73.

Gef. » 37.81, » 4.82.

Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf *N*-acylirte Piperidinbasen.

Die folgenden Acylpiperidinverbindungen, von denen Propionyl- und Isovaleryl-Piperidin bisher nicht bekannt waren, wurden in guter Ausbeute allgemein aus Piperidin und dem Aethylester der betreffenden Säure gewonnen.

Formylpiperidin.

Beim Formylpiperidin war die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds insofern von Interesse, als hier der Acylrest CHO eventuell als Aldehydgruppe zur Geltung kommen konnte. Zu dieser Annahme drängte besonders auch eine Angabe von Wallach und Lehmann¹⁾, welche die Reduktionskraft des Formylpiperidins — erhalten aus Piperidylcarbamidsäure — hervorheben. Wir haben eine reducierende Wirkung gegen Kupfer und Silbersalzlösungen an unseren verschiedenen Präparaten, die sonst mit dem Wallach-Lehmann'schen Formylpiperidin vollkommen übereinstimmten, nie beobachten können und auch gefunden, dass das Formylpiperidin sich gegen Wasserstoffsperoxyd genau wie die anderen acylirten Piperidine verhält.

Das Formylpiperidin (5.8 g) erhielten wir durch 4-stündiges Erhitzen von Piperidin (5 g) und Ameisensäureäthylester (5 g) auf 150° . Es sott bei 222° .

0.1786 g Sbst.: 0.4151 g CO_2 , 0.1602 g H_2O .0.2264 g Sbst.: 24 com N (761.2 mm, 21°). $C_8H_{11}NO$. Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.38.

Gef. » 63.38, » 9.96, » 12.15.

¹⁾ Ann. d. Chem. 237, 252.

Das so erhaltene Formylpiperidin (10 g) wurde mit 8-procentigem Wasserstoffsperoxyd (45 g) angesetzt. Das Wasserstoffsperoxyd wurde nur äusserst langsam zersetzt und musste schliesslich — nach $\frac{3}{4}$ Jahren — durch zugefügten Platinschwamm zerstört werden.

Vom Reactionsproduct wurde das Wasser im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit Glaubersalz getrocknet und destillirt. Es war nur Formylpiperidin (7.8 g). Sdp. 222°.

0.2036 g Sbst.: 0.002506 g N (17.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4).

$C_6H_{11}NO$. Ber. N 12.38. Gef. N 12.80.

Acetylpiperidin.

Zur Darstellung des schon von Schotten¹⁾ beschriebenen Acetylpiperidins wurde Piperidin (5 g) mit der berechneten Menge Essigester (5 g) auf 200° erhitzt. Die reine Base (5 g), Sdp. 226°, wurde mit 10-procentigem Wasserstoffsperoxyd (15 g) angesetzt und nach Zersetzung des Wasserstoffsperoxyde in derselben Weise wie das Formylpiperidin (3.8 g) wiedergewonnen.

0.2014 g Sbst.: 0.002226 g N (15.9 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. H_2SO_4).

Ber. N 11.20. Gef. N 11.00.

Propionylpiperidin.

Das Propionylpiperidin, das aus Piperidin (5 g) und Propionsäureäthylester (6 g) durch 5-stündiges Erhitzen auf 250° dargestellt wurde, ist eine in Wasser und Aether sehr leicht lösliche, sauer reagirende Flüssigkeit. Sdp. 230°.

0.2458 g Sbst.: 0.6105 g CO_2 , 0.2402 g H_2O .

$C_8H_{15}NO$. Ber. C 68.08, H 10.64.

Gef. » 67.74, » 10.84.

Durch 10-procentiges Wasserstoffsperoxyd (11 g) wurde das Propionylpiperidin (5.7 g) ebenso wie die beiden vorher beschriebenen Basen nicht verändert, sondern glatt (4.6 g) wiedergewonnen.

0.1764 g Sbst.: 0.4879 g CO_2 , 0.1696 g H_2O .

$C_9H_{15}NO$. Ber. C 68.08, H 10.64.

Gef. » 67.69, » 10.68.

Isovalerylpiperidin

Das Isovalerylpiperidin ist von den vorher beschriebenen Basen durch seine Unlöslichkeit in Wasser unterschieden. Es bildet sich aus Piperidin und Aethylisovalerat. Sdp. 248°.

0.1577 g Sbst.: 0.4109 g CO_2 , 0.1629 g H_2O .

$C_{10}H_{15}NO$. Ber. C 71.00, H 11.24.

Gef. » 71.06, » 11.46.

¹⁾ Diese Berichte 15, 426.

Mit Wasserstoffsperoxyd reagiert das Isovalerylpiperidin ebenso wenig wie die übrigen acylirten Basen. Es wurde quantitativ zurück-erhalten.

0.1923 g Sbst.: 0.5015 g CO₂, 0.1959 g H₂O.

C₁₀H₁₅NO. Ber. C 71.00, H 11.24.

Gef. » 71.08, » 11.31.

Benzoylpiperidin.

Auch das mit 10-procentigem Wasserstoffsperoxyd (10 g) und Aceton (10 g) angesetzte Benzoylpiperidin (4.5 g) wurde in angewandter Menge wiedergewonnen. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte es in schönen Nadelchen aus.

0.2233 g Sbst.: 0.6226 g CO₂, 0.1651 g H₂O.

0.1614 g Sbst.: 0.0012 g N (8.6 $\frac{1}{10}$ -norm. H₂SO₄).

C₁₇H₁₇NO. Ber. C 76.19, H 7.94, N 7.46.

Gef. » 76.04, » 8.21, » 7.45.

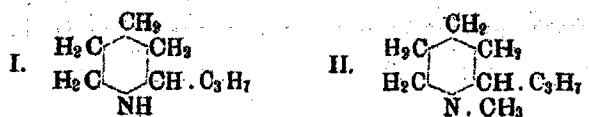
Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

396. W. Hohenemser und E. Wolfenstein:

Zur Stereochemie der Piperidinreihe.

(Eingegangen am 15. August.)

Das Coniin erfährt, wie der Eine¹⁾ von uns fand, bei der Einführung einer Methylgruppe am Stickstoff eine auffallend grosse Erhöhung seines polarimetrischen Drehungsvermögens. Während nämlich das Coniin (I) eine spezifische Drehung von 15.7° besitzt, zeigt das *N*-Methylconiin (II) eine solche von 81.33°.

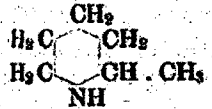


Es fragte sich nun, ob diese starke Erhöhung im Drehungsvermögen nur eine zufällige war, oder der Ausdruck einer Gesetzmässigkeit, nach der die am Stickstoffatom des Piperidinringes befindlichen Alkylgruppen einen viel grösseren Einfluss auf das Drehungsvermögen ausüben, als es durch Eintritt am α - oder β -Kohlenstoffatom²⁾ geschieht. Experimentelles Material liegt darüber noch garnicht vor.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2614.

²⁾ γ -substituirte optisch-active Piperidinderivate sind bisher unbekannt.

Wir haben deshalb in der vorliegenden Arbeit zur systematischen Durchführung dieser Frage das α -Methylpiperidin (Pipicolin),



gewählt, haben das Imidwasserstoffatom durch die Aethyl-, Propyl- und Isoamyl-Gruppe ersetzt und dann diese Verbindungen activirt. Dabei erwies sich in der That durch den Zutritt der Alkylgruppe stets ein unverhältnissmässig starkes Anwachsen des Polarisationsvermögens der ursprünglichen Verbindungen, z. B.:

$$\alpha\text{-Methylpiperidin } [\alpha]_D = 32^\circ,$$

$$N\text{-Aethyl-}\alpha\text{-methylpiperidin } [\alpha]_D = 101.06^\circ.$$

Führt man dagegen die Aethylgruppe nicht zum Stickstoffatom, sondern zum asymmetrischen Kohlenstoffatom des α -Methylpiperidins, wobei man zum α -Propylpiperidin (Coniin) gelangt, so ist dadurch das Drehungsvermögen nicht stärker, sondern sogar schwächer geworden:

$$\alpha\text{-Propylpiperidin } [\alpha]_D = 15.7^\circ.$$

Einen noch geringeren Einfluss, als die Alkyle in α -Stellung auf das Drehungsvermögen der Piperidine haben, besitzen sie in der β -Stellung; so zeigt β -Methylpiperidin $[\alpha]_D = 3.98^\circ$, β -Propylpiperidin $[\alpha]_D = 6.39^\circ$.

Es scheint uns nicht ausgeschlossen, dass der starke richtende Einfluss, den das Stickstoffatom auf das Drehungsvermögen in den vorliegenden tertiären Basen gegenüber den secundären ausübt, direct zusammenhängt mit dem erheblichen Anwachsen¹⁾ des Stickstoffvolumens beim Uebergang vom secundären in den tertiären Zustand. Bei dieser Volumenvergrößerung des Stickstoffatoms findet gewöhnlich zugleich ein Ansteigen des Molekularvolumens der betreffenden Verbindung statt, und es zeigt sich auch in der That bei den vorliegenden Basen das Molekularvolumen vom *N*-Methylconiin grösser, als das des Coniins und von den *N*-alkyilirten Pipecolinen grösser, als das des Pipecolins.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung, wie besonders auch beim Uebergang des dreiwertigen Stickstoffatoms in das fünfwerthige, wobei auch eine Volumenvergrößerung des Stickstoffatoms stattfindet¹⁾, werden wir vornehmen.

In der vorliegenden experimentellen Untersuchung gelangten die Basen stets als solche ohne Lösungsmittel zur Polarisation. Wir

¹⁾ Traube, Ueber den Raum der Atome. 1899. Verlag von Enke, Stuttgart.

haben ferner eine optische Spaltung erst dann als beendet angesehen, wenn der Drehungswinkel, auch bei erneuter Hindurchführung der Base durch das Bitartrat, keine Erhöhung mehr zeigte.

Zur Darstellung der nöthigen Menge α -Picolin wurde das käufliche Steinkohlentheer- α -Picolin nach vorhergehender fractionirter Destillation durch das Quecksilberdoppelsalz¹⁾ geführt. Hierdurch erhielt man aus 1 kg des Ausgangsmaterials ca. 200 g reines α -Picolin, welche durch Reduction mit Natrium und Alkohol in α -Pipecolin verwandelt wurden. Zur Reinigung wurde das α -Pipecolin als salzsaures Salz wiederholt aus Alkohol und Aether bis zur Constanz seines Schmelzpunktes (205°) umkrystallisirt. Die daraus gewonnene freie Base sott in ihrer ganzen Masse von 118.3—119° bei 753 mm.

Die *N*-Alkyilirung des α -Pipecolins geschah durch Erhitzen mit dem betreffenden Alkylbromid (1/6 Ueberschuss der theoretischen Menge) unter Zusatz von festem Kali in Einschlassröhren 16 Stunden auf 125—130°. Nach dieser Zeit war sämtliches α -Pipecolin alkylirt. Der gelb gefärbte Röhreninhalt wurde salzsauer gemacht, mit Aether zur Entfernung überschüssigen Alkylbromids extrahirt und die wässrige Lösung etwas eingeeengt. Durch Zusatz von Kali wurde daraus die Base frei gemacht, getrocknet und überdestillirt. Es sei hierbei bemerkt, dass während des Ganges dieser Arbeit das *inactives* *N*-Aethyl- und *N*-Propyl- α -Pipecolin auf anderem Wege von Ladenburg²⁾ erhalten worden sind.

N-Aethyl- α -pipecolin. — Siedepunkt 148—149°, 758 mm.
 $d_{18}^{20} = 0.8361$.

0.2597 g Sbst.: 0.7201 g CO₂, 0.3165 g H₂O.

0.1821 g Sbst.: 13.1 ccm N (19°, 755 mm).

C₉H₁₇N. Ber. C 75.6, H 13.4, N 11.07.

Gef. » 75.6, » 13.5, » 11.3.

Zur Activirung der Base wurde dieselbe in das Bitartrat übergeführt, indem 34.6 g *N*-Aethyl- α -pipecolin mit 41 g *d*-Weinsäure in wässriger Lösung zusammengebracht und mit etwas Aceton versetzt wurden. Der erste Krystallanschuss betrug 19 g Bitartrat. Die daraus frei gemachte Base drehte im 33.3 mm-Rohr + 21°25'. Bei erneutem Ansetzen mit *d*-Weinsäure erhielt man folgende Krystallisationen:

1.	14.5 g.	Drehungswinkel der Base	+ 26°15'.	Daraus	
2.	9.1 g.	»	»	+ 27°35'.	Daraus
3.	6.2 g.	»	»	+ 28°10'.	
4.	4 g.	»	»	+ 28°10'.	

also $[\alpha]_D = 101.06^\circ$.

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 1.

²⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 304, 54.

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass eine verhältnissmässig grosse Menge Base angesetzt werden muss, um die Spaltung bis zur Erlangung eines constanten Winkels durchführen zu können. Dies rührt davon her, dass bei diesen *N*-alkylieren Piperidinbasen oftmals die *d*-Base-*d*-Tartrate und die *l*-Base-*d*-Tartrate ungefähr dieselbe Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit besitzen und dadurch zusammen auskrystallisiren. So erhielten wir z. B. aus der Mutterlauge des oben erwähnten ersten Krystallanschusses (19 g) sofort eine neue Krystallisation von 5.2 g Bitartrat, aus dem die frei gemachte Base -15° drehte.

N-Propyl- α -pipercolin. — Siedepunkt $167-168^{\circ}$, 744 mm.
 $d_{20}^{20} = 0.8296$.

0.1887 g Sbst.: 0.5302 g CO_2 , 0.2191 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$. Ber. C 76.6, H 13.5.

Gef. » 76.6, » 13.7.

Bei der Darstellung dieser Base bildete sich daneben stets ein höher siedendes Product, welches sich nach längerer Zeit als rothbraunes Harz zu Boden setzte. Die darüber befindliche Flüssigkeit ergab dann den richtigen Siedepunkt des *N*-Propyl- α -pipercolins.

Zur optischen Spaltung gelangten 35 g Base, die mit 36.6 g *d*-Weinsäure angesetzt wurden. Der erste Krystallanschuss von 22.2 g lieferte eine Base vom Drehungswinkel $+16^{\circ}30'$. Dieser Winkel stieg bei wiederholter Behandlung der Base mit *d*-Weinsäure auf $27^{\circ}40'$ und schliesslich auf $27^{\circ}45'$, sodass damit die Spaltung als beendet angesehen werden konnte, also $[\alpha]_D = +100.34^{\circ}$.

Da auch die Spaltung dieser Base verhältnissmässig schwierig vor sich ging, haben wir zur Anreicherung unseres Materials an *d*-*N*-Propyl- α -pipercolin die aus den Mutterlauge erhaltenen *l*-Basen mit *l*-Weinsäure angesetzt und auf diese Weise das *l*-Base-*l*-Bitartrat zum Theil entfernt.

N-Isoamyl- α -pipercolin. — Siedepunkt $204-205^{\circ}$ bei 774 mm.
 $d_{19}^{19} = 0.8310$.

0.1878 g Sbst.: 0.5375 g CO_2 , 0.2366 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}$. Ber. C 78.10, H 13.6.

Gef. » 78.05, » 13.99.

Die Spaltung in die optischen Isomeren verlief hierbei in etwas anderem Sinne, als bei den bisher besprochenen Basen; es krystallisirte nämlich zuerst *l*-Base-*d*-Bitartrat aus, nicht, wie sonst, *d*-Base-*d*-Bitartrat. Daher erhielten wir vom *N*-Isoamyl- α -pipercolin die Linksmodification in völliger Reinheit und die Rechtsmodification nur theilweise gespalten. 16 g Base in Acetonlösung wurden mit 14.2 g Weinsäure in concentrirt wässriger Lösung versetzt. Der erste Kry-

stallanschuss betrug 13.6 g, dieser wurde umkrystallisiert und ergab 10 g, die daraus frei gemachte Base drehte $-24^{\circ}37'$, welcher Winkel nach nochmaligem Ueberführen in das Bitartrat unverändert blieb, also $[\alpha]_D = -88.86^{\circ}$.

Die ursprüngliche Mutterlauge erstarrte nach mehreren Tagen und stellte so ein sehr hygroskopisches Salz dar, welches zur weiteren Reinigung mit Aceton verrieben wurde; die zurückbleibende Krystallmasse wurde mit Kali zerlegt und die so gewonnene Base drehte $+16^{\circ}40'$.

Beim *N*-Isoamyl- α -pipercolin haben wir von Salzen folgende Schmelzpunkte gefunden:

Pikrat,	inactiv 105° ,	activ (-) 116° ,	activ (+) 115° ,
Platindoppelsalz,	» $130-135^{\circ}$,	» (-) $187-188^{\circ}$,	» (+) $181-182^{\circ}$,
Bromhydrat,	» zerfliesslich,	» (-) 163° ,	» (+) 161° unscha
Chlorhydrat,	» zerfliesslich,	» (-) 155° ,	» (+) 150° ,
Quecksilberdoppelsalz,	» ölig,	» (-) ölig,	» (+) ölig.

Was den Einfluss der einzelnen Alkylgruppen auf das Drehungsvermögen der vorliegenden Verbindungen betrifft, so ergibt sich aus dem specifischen Drehungsvermögen — *N*-Aethylpipercolin 101.06° , *N*-Propylpipercolin 100.34° , *N*-Isoamylpipercolin 88.86° — keinerlei Regelmässigkeit. Wohl aber gelangt man zu einer solchen, wenn man statt des specifischen Drehungsvermögens ($[\alpha]_D$) die Molekularrotation ($M.[\alpha]_D$) in Rechnung zieht, wie Tschügäeff¹⁾ auch mit vollem Recht diesen Factor bei vergleichenden Versuchen wieder mehr berücksichtigt sehen möchte. Man erhält dann folgende Werthe: *N*-Aethylpipercolin $[M]_D = 128.3^{\circ}$, *N*-Propylpipercolin $[M]_D = 141.4^{\circ}$, *N*-Isoamylpipercolin $[M]_D = 150.1^{\circ}$. Diese Zahlen bewegen sich nach einer Richtung. Um ihre Gesetzmässigkeit genauer kennen zu lernen, wie auch zur weiteren Erforschung der anfangs dieser Arbeit erwähnten Verhältnisse, werden wir noch einige *N*-Alkyl- α - und - β -Pipercoline, sowie *N*-Alkylconiine untersuchen.

Organisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Tschügäeff, diese Berichte 31, 360.

397. A. Marcuse und R. Wolfenstein: Zur Stereochemie der Piperidinreihe.

(Vorläufige Mittheilung)

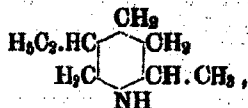
[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Piperidinverbindungen lassen sich als Hexahydrobenzolderivate ansehen, in denen eine CH_2 -Gruppe durch eine Imido-Gruppe ersetzt ist. Die Zahl der stereoisomeren Fälle in der Piperidinreihe ist aber eine grössere, als bei den entsprechenden Hexahydrobenzolderivaten, da der Piperidinring nicht so symmetrisch zusammengesetzt ist, wie der Hexahydrobenzolring.

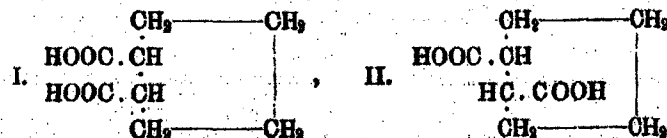
So kennen wir in der Piperidinreihe von *Monosubstitutions*-producten schon 8 stereoisomere Formen (eine inactive Form und ihre beiden activen Componenten), während es in der Hexahydrobenzolreihe deren überhaupt keine giebt.

Durch den Eintritt von *zwei* Substituenten (gleichen oder ungleichen) wird die Zahl der möglichen stereoisomeren Piperidinverbindungen 6, nämlich 2 inactive Formen, deren jede sich in die beiden optischen Antipoden spalten lässt, wie in der That vom Copellidin,



alle 6 Formen bekannt sind¹⁾.

In der Hexahydrobenzolreihe giebt es aber von *Disubstitutions*-verbindungen mit gleichen Substituenten nur 4 Stereoisomere — eine unspaltbare und eine spaltbare Form, letztere mit ihren beiden activen Componenten. Die Hexahydrophthalsäure, welche diesen Typus vorstellt, ist neuerdings auch in diesen 4 verschiedenen Formen erhalten worden²⁾, als unspaltbare *Cis*- oder *Meso*-Verbindung (I) und als spaltbare *Trans*-Verbindung (II) mit ihren beiden Spaltformen.

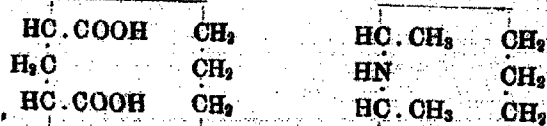


¹⁾ L. Levy und R. Wolfenstein, diese Berichte 28, 2270; Besthorn, ibid. 29, 2662.

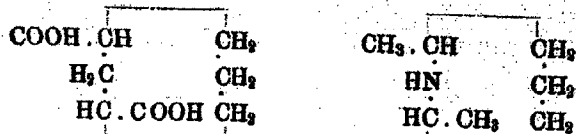
²⁾ Conrad, Ueber optisch-active Hexahydrophthalsäuren 1898. Inaugural-Dissertation. Zürich.

Unter ganz besonderen Bedingungen muss sich aber auch in der Piperidinreihe die Möglichkeit der stereoisomeren Disubstitutionspiperidinderivate auf 4 Fälle vereinfachen — entsprechend den Verhältnissen bei der Hexahydrobenzolreihe — nämlich dann, wenn die eintretenden Substituenten unter sich gleich und zur Imido-Gruppe ganz symmetrisch gelagert sind, also in der $\alpha\alpha'$ - und $\beta\beta'$ -Stellung stehen.

Einen solchen Fall stellt das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpiperidin vor, welches in seinen stereoisomeren Verhältnissen genau denen der Hexahydroisophtalsäure entspricht.



Hexahydroisophtalsäure, cis-Form. $\alpha\alpha'$ -Dimethylpiperidin, cis-Form.



Hexahydroisophtalsäure, trans-Form. $\alpha\alpha'$ -Dimethylpiperidin, trans-Form.

Zum experimentellen Studium dieser Verhältnisse haben wir die vorliegende Untersuchung über das $\alpha\alpha'$ -Dimethylpiperidin ausgeführt.

Das erforderliche $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin erwarteten wir, seinem Sdp. 142—143° zu Folge, in einer Basenfraction, die unter dem Namen » β -Picolin« (Sdp. 140—144.5°) bekannt ist. Dieselbe bezogen wir durch gütige Vermittelung des Hrn. Dr. Krämer aus der chemischen Fabrik zu Erkner.

Unsere erste Aufgabe bestand darin, den Gehalt an reinem β -Picolin in dem technischen Product festzustellen. Hierzu erinnerten wir uns der Fähigkeit der in α -Stellung alkylierten Pyridinbasen, mit Aldehyden Condensationsproducte zu bilden¹⁾, während die β -Verbindungen hierbei unverändert bleiben. Es wurde also das » β -Picolin« (20 g) mit Benzaldehyd (40 g) und Chlorzink (10 g) 6 Stunden auf 225° im Rohr²⁾ erhitzt und daraus 3.5 g reines β -Picolin gleich 17½ pCt. erhalten.

Diese geringe Ausbeute an reinem β -Picolin bestärkte uns in unserer Vermuthung, dass das technische β -Picolin $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin in

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 8.

²⁾ Schuster, diese Berichte 26, 2398.

grösserer Menge enthalten könne. Von anderen, möglicherweise darin befindlichen Pyridinverbindungen kamen, dem Siedepunkt nach, das α -Aethylpyridin (148.5°) und γ -Methylpyridin (142.5—144.5°) in Frage.

Die Reindarstellung des $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins hofften wir durch das gut krystallisierte Pikrat zu erreichen und fällten dazu die Base fractionirt mit Pikrinsäure aus. Als wir aber damit einen Erfolg nicht im gewünschten Umfange erzielten, suchten wir zuerst eine vorgängige Trennung des Basengemenges durch fractionirte Destillation zu bewirken, um dann die einzelnen Fractionen für sich in's Pikrat überzuführen.

Nach beiden Verfahren gelangten wir zwar zu einer gewissen Menge des gesuchten Pikrats im reinen Zustande, Schmp. 160°, aber ein rationelles Darstellungsverfahren zur Gewinnung grösserer Mengen dieser Base ergab sich trotz langwieriger Versuche daraus nicht.

Aus dem so gewonnenen reinen Pikrat schieden wir die Base ab und studirten an ihr nach den verschiedensten Richtungen hin ihre Eigenschaften. Hierbei fand sich, dass, entgegen den bisherigen Literaturangaben, das bromwasserstoffsäure $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin bei weitem nicht so hygroskopisch ist, wie es bisher beschrieben, sondern nach dem Umkrystallisiren als ein luftbeständiges Salz vom Schmp. 210° erhalten wird. Dagegen zeigten vergleichende Versuche mit reinem Pyridin, α - und β -Picolin und α -Aethylpyridin, dass deren bromwasserstoffsäure Salze hygroskopisch sind und an der Luft zerfliessen¹⁾.

Zur Darstellung des bromwasserstoffsäuren $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins in grösserem Maassstabe erwies es sich als zweckmässig, noch eine vorgängige Reinigung des Basengemenges durch einmalige fractionirte Destillation vorangehen zu lassen und nur die Fractionen von 143—146° zu verwenden, weil sich in den niedriger siedenden Antheilen vor Allem das β -Picolin anhäufte, welches durch die syrupöse Beschaffenheit seines bromwasserstoffsäuren Salzes das Krystallisationsvermögen unseres Salzes heruntergedrückt und die Ausbeute verringert hätte.

So stellten wir uns ca. 250 g umkrystallisiertes, reinstes, bromwasserstoffsäures $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin dar, was etwa 25 pCt. der angewandten Menge Rohbase entsprach.

Aus diesem Salz wurde dann mit Kalilauge die Base freigemacht. Dieselbe sott unter 765 mm Druck bei 142¹/₄ — 142³/₄°.

0.9249 g Sbst.: 0.9380 g CO₂, 0.2480 g H₂O.

C₇H₉N. Ber. C 78.5, H 8.41.

Gef. » 78.48, » 8.46.

¹⁾ Wir beabsichtigen, das technische » β -Picolin« auf seinen weiteren Basengehalt zu untersuchen (wahrscheinlich α -Aethyl- und γ -Methyl-Pyridin).

Zur näheren Charakterisirung der Base wurden das pikrinsaure Salz, das bromwasserstoffsäure Salz, das Platin- und das Gold-Salz dargestellt und mit den bisher darüber bekannten Angaben übereinstimmend gefunden. Den Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes fanden wir zu $191\frac{1}{2}^{\circ}$, anstatt wie angegeben zu 189° (Epstein).

Wir betonen, dass unsere Salze ohne Umkrystallisation sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigten und bei fractionirter Fällung in allen ihren Fractionen den gleichen Schmelzpunkt ergaben, was für die Reinheit der Base sprach. Ein weiteres Kriterium ihrer Einheitlichkeit lieferte uns ein Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganatlösung¹⁾, wobei wir die in Wasser ziemlich schwer lösliche $\alpha\alpha'$ -Dipicolinsäure vom Schmp. 236° ²⁾ erhielten. Daneben fand sich in geringer Menge eine in Wasser leichter lösliche Säure vom Schmp. ca. 130° , die auch die charakteristische Rothfärbung der α -substituirtten Säuren mit Eisenvitriol ergab und offenbar die durch Abspaltung einer Carboxylgruppe entstandene α -Pikolinsäure vorstellte.

$\alpha\alpha'$ -Dimethylpiperidin (Lupetidin).

Die Reduction geschah mittels Natrium und Aethylalkohol. Nach beendigter Einwirkung wurde das Natriumalkoholat durch Wasser zersetzt und das Reactionproduct aus dem Wasserbade übergetrieben. Hierbei ging mit den Alkoholdämpfen in der Hauptsache die reducirte Base über, während nur partiell reducirtes Dimethylpyridin zurückblieb. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und das salzsaure $\alpha\alpha'$ -Lupetidin nach dem Waschen mit Aceton auf einem Büchner'schen Filter abgesaugt. Hierbei blieb das schon bekannte salzsaure $\alpha\alpha'$ -Lupetidin auf dem Filter zurück. In das Filtrat ging das salzsaure Salz einer neuen Base, das sich von dem ersteren durch seine grössere Löslichkeit in dem Waschaceton unterschied und so getrennt werden konnte. Diese neue Base, die wir *Isolupetidin* nennen, musste mit dem Lupetidin stereoisomer sein, wie das auch die weitere Untersuchung der beiden Basen ergab.

Das Lupetidin, aus seinem ganz reinen salzsauren Salz (Schmelzpunkt 281°) durch Kali abgeschieden, sott nach dem Trocknen bei $127\frac{1}{2}$ — $128\frac{1}{4}^{\circ}$ (Barom. 768 mm).

$C_7H_{13}N$. Ber. C 74.33, H 13.28.

Gef. » 74.43, » 13.44.

Von neu dargestellten Salzen dieser Base erwähnen wir das bromwasserstoffsäure Salz, Schmp. 285° , das Bitartrat, Schmp. 79° , und das Pikrat, Schmp. 162 — 164° .

0.1648 g Sbst.: 24.1 com N (28° , 760 mm).

$C_{13}H_{19}N_4O_7$. Ber. N 16.3. Gef. N 16.05.

¹⁾ Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 32.

²⁾ Epstein, Ann. d. Chem. 281, 26.

Das thiocarbaminsaure Salz schmilzt nach Angabe von Marckwald¹⁾ bei 108°. Wir fanden dafür den Schmp. ca. 144°. Die Ursache dieser grossen Differenz fand ihre schliessliche Erklärung darin, dass die Substanz im zugeschmolzenen Rohr sich bei viel niedrigerer Temperatur verflüssigt, als im offenen. Im zugeschmolzenen Rohr wird nämlich das Thiocarbamat etwa von 109° an flüssig, doch zieht sich das Flüssigwerden mit der Länge des Schmelzpunktrohres hinauf, sodass schliesslich in einem genügend langen, zugeschmolzenen Rohr sich derselbe Schmelzpunkt zeigt wie im offenen (ca. 144°). Dieses auffallende Verhalten rührt offenbar davon her, dass die Substanz beim Erhitzen zum Theil sublimirt, vielleicht unter Dissociation, sodass im zugeschmolzenen Rohr das Flüssigwerden der Substanz nicht den eigentlichen Schmelzpunkt vorstellt, sondern eher einen Lösungsvorgang. Das liess sich auch dadurch zeigen, dass, als nach dem Flüssigwerden der Substanz im zugeschmolzenen Rohr die Spitze des Rohres geöffnet wurde, die Substanz erstarren gelassen und nun im geöffneten Rohr wieder erhitzt wurde, der Schmelzpunkt dann in erwarteter Weise anstieg. Wir meinen deshalb, dass der richtige Schmelzpunkt der Verbindung bei ca. 144° anzunehmen ist. Uebrigens liegen Schmelz- und Sublimations-Punkt sehr nahe an einander²⁾.

Auffallend ist der von Marckwald angegebene Analysenbefund des thiocarbaminsauren Salzes. Während nämlich diese Verbindung von der Zusammensetzung $C_{15}H_{30}N_2S_2$ (Mol. 302) einen Schwefelgehalt von 21.19 pCt. verlangt, wie wir auch gefunden haben,

0.1593 g Sbst.: 0.2466 g $BaSO_4$, 0.0388 g S.

Ber. S 21.19. Gef. S 21.21.

gibt Marckwald denselben zu gef. S 10.8 pCt. an, was auch mit seiner Berechnung S 10.6 pCt. übereinstimmt. Diese berechneten S 10.6 pCt. würden sich bei Zugrundelegung der obigen Verbindung (-Mol. 302) mit nur einem Atom Schwefel ergeben. Der Stickstoffgehalt der Verbindung ist von Marckwald richtig berechnet und gefunden.

Zum Versuch, das Lupetidin in seine optischen Activen zu zerlegen, wurde nach der in der Piperidinreihe nie versagenden Methode, die Spaltung durch krystallisirte Tartrate zu bewirken, gearbeitet. Die Base (18 g) wurde mit der zur Verwandlung in's Bitartrat nöthigen Menge α -Weinsäure (23.9 g) in concentrirter wässriger Lösung versetzt und mit mehreren, uns zur Verfügung stehenden, activen Bitartraten von Piperidinbasen angeimpft. Nach längerem Stehen erhielten wir einen sehr schönen Krystallanschuss (11 g), der durch Kali zerlegt wurde. Doch erwies sich die so erhaltene Base bei der polari-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1329.

²⁾ Wir untersuchen dieses Verhalten noch etwas näher.

metrischen Prüfung als völlig inactiv. Dieser Spaltungsversuch wurde mit einer neuen Baseportion unter ganz ähnlichen Bedingungen wiederholt, doch ergab er dasselbe Resultat. So weit sich also aus negativen Versuchen überhaupt ein Schluss ziehen lässt, liegt in diesem Lupetidin die Mesoverbindung gemäss den in der Einleitung besprochenen Verhältnissen vor.

Iso-Lupetidin.

Das reine Isolupetidin wurde nach der oben beschriebenen Weise in Form seines salzsauren Salzes vom Lupetidin getrennt, aus absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisirt und zeigte dann den constanten Schmelzpunkt von 232—234°.

Hieraus wurde die Base freigemacht. Sdp. 132—134.5°, Barom. 760 mm. In der Hauptmenge. 132—133°, Barom. 760 mm.

0.1502 g Sbst.: 0.4105 g CO₂, 0.1850 g H₂O.

0.1340 g Sbst.: 0.3635 g CO₂, 0.1607 g H₂O.

0.2068 g Sbst.: 0.5608 g CO₂, 0.2487 g H₂O.

0.1758 g Sbst.: 0.4767 g CO₂, 0.2094 g H₂O.

C₇H₁₃N. Ber. C 74.33, H 13.28.

Gef. » 74.50, 73.95, 73.98, 73.94, » 13.64, 13.20, 13.31, 13.29.

Dieses Isolupetidin bildet sich zu 1/3 vom erhaltenen Gesamt-Lupetidin.

Folgende Salze stellten wir vom Isolupetidin dar: Das bromwasserstoffsäure Salz, Schmp. 245°.

0.1900 g Sbst.: 0.3040 g CO₂, 0.1462 g H₂O.

C₇H₁₃NBr. Ber. C 48.8, H 8.24.

Gef. » 48.6, » 8.52.

Das pikrinsäure Salz, Schmp. 124—127.5°.

0.2209 g Sbst.: 0.3715 g CO₂, 0.1086 g H₂O.

0.1431 g Sbst.: 21 ccm N (28°, 760 mm).

C₁₃H₁₉N₄O₇. Ber. C 45.61, H 5.26, N 16.3.

Gef. » 45.85, » 5.45, » 16.19.

Das thiocarbaminsäure Salz, dessen Schmelzpunkt bei 124—125° lag und beim Erhitzen im offenen wie im geschlossenen Rohr gleich blieb.

0.1650 g Sbst.: 13.4 ccm N (26°, 763 mm).

0.1625 g Sbst.: 0.2511 g BaSO₄, 0.0844 g S.

C₁₃H₂₀S₂N₂. Ber. N 9.27, S 21.19.

Gef. » 9.05, » 21.16.

Zur optischen Activirung wurde die Ueberführung in das Bitartrat versucht, und hierzu 9 g Base mit 11.9 g Weinsäure versetzt und mit *d*-*N*-Amyl- α -Pipicolin-*d*-Bitartrat geimpft. Es krystallisirte aber selbst nach mehrtägigem Stehen und wiederholtem Animpfen nicht aus, und

bei der allmählichen Concentrirung der Lösung blieb schliesslich nur eine amorphe, glasige, sehr hygroskopische Masse zurück.

Das Bitartrat ist also nicht krystallisirt zu erhalten, und demgemäss war auch keine Trennung zu erzielen. Wir haben aber in letzter Zeit bemerkt, dass das neutrale weinsaure Salz im Exsiccator zu krystallisiren beginnt und werden damit, sowie mit activer Mandelsäure, noch weitere Spaltungsversuche vornehmen.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

308. C. Moritz und R. Wolfenstein: Ueber die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Alkylgruppen.

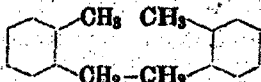
(II. Mittheilung.)

[Eingeg. am 15. August; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.]

Vor einigen Monaten¹⁾ haben wir über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Toluol und Aethylbenzol berichtet. Die Reaction verlief dabei in der Hauptsache so, dass zwei Moleküle der Kohlenwasserstoffe unter Austritt zweier Wasserstoffatome aus den Alkylgruppen zusammentraten und so die entsprechenden Dibenzylverbindungen entstanden. Nur in untergeordneter Weise wirkte das Kaliumpersulfat direct Sauerstoff zuführend, indem es die Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden resp. Säuren oxydirte.

Wir haben nun weiterhin das Kaliumpersulfat auf *o*-, *p*-, *m*-Xylol, Mesitylen, Propylbenzol und tertäres *m*-Butyltoluol einwirken lassen und sind dabei überall zu den gewünschten Dibenzylderivaten gelangt. Von diesen war bisher nur das *m,m*-Dimethyl-Dibenzyl bekannt. Am leichtesten findet die Condensation zwischen Methylgruppen der Kohlenwasserstoffe statt, wobei eine Ausbeute von ca. 15 pCt. erreicht wird (Toluol, Xylol, Mesitylen), während bei längeren Seitenketten die Ausbeute gegen die Bildung von Aldehyden oder Säuren zurückzutreten scheint (Aethylbenzol, Propylbenzol, Butyltoluol).

Die Versuche wurden genau in derselben Weise, wie sie in unserer ersten Mittheilung beschrieben sind, vorgenommen. *o*-Xylol bildet das *o,o*-Dimethyl-Dibenzyl,



das aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirt. Schmp. 66.5°.

¹⁾ Diese Berichte 32, 432.

0.2288 g Sbst.: 0.7472 g CO₂, 0.1774 g H₂O.

C₁₅H₁₈. Ber. C 91.43, H 8.57.

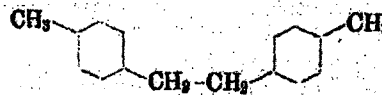
Gef. » 91.26, » 8.82.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Land-
berger in ätherischer Lösung:

0.5620 g Sbst., gelöst in 7.0365 g Aether, gaben eine Siedepunkterhöhung
von 0.80°.

Ber. 210. Gef. 210.6.

p-Xylol liefert das *p,p*-Dimethyl-Dibenzyl,



glänzende, weisse Blättchen. Schmp. 82°.

0.1765 g Sbst.: 0.5907 g CO₂, 0.1397 g H₂O.

C₁₅H₁₈. Ber. C 91.43, H 8.57.

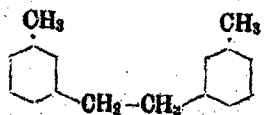
Gef. » 91.28, » 8.79.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung:

0.6735 g Sbst., gelöst in 12.4560 g Benzol, gaben eine Siedepunkterhöhung
von 0.68°.

Ber. 210. Gef. 212.

m-Xylol giebt das *m,m*-Dimethyl-Dibenzyl,



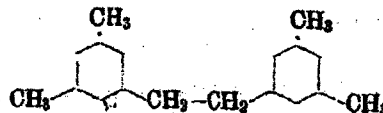
ein farbloses Oel, Sdp. 296°, identisch mit dem aus Xylolchlorid und
Natrium gewonnenen. (Vollrath)¹⁾.

0.1918 g Sbst.: 0.8215 g CO₂, 0.1918 g H₂O.

C₁₅H₁₈. Ber. C 91.43, H 8.57.

Gef. » 91.26, » 8.68.

Mesitylen giebt das *m,m*-Tetramethyl-Dibenzyl,



glänzende, weisse Blättchen. Schmp. 77–78°.

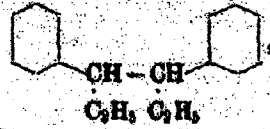
0.1796 g Sbst.: 0.5966 g CO₂, 0.1568 g H₂O.

C₁₅H₂₂. Ber. C 90.76, H 9.24.

Gef. » 90.72, » 9.70.

¹⁾ Z. für Chemie 1866, 489.

Propylbenzol giebt das Diäthyl-Dibenzyl,



C_6H_5 , C_6H_5

fettglänzende, weisse Blättchen, Schmp. 88° .

0.1094 g Sbst.: 0.3646 g CO_2 , 0.0918 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$. Ber. C 90.7, H 9.2.

Gef. » 90.5, » 9.3.

Tactisches *m*-Retylfoliol. des Stammkohlenwasserstoffes des Benzol.

In den von der Gleichung angegebenen Mengenverhältnissen wurde Essigsäure (50 g) mit Kaliumpersulfat (120 g) und Wasser (300 g) in einem Rundkolben mit Steigerrohr ca. 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit war das Kaliumpersulfat verbraucht, die schwach gelb gefärbte Lösung wurde eingedampft, um die unveränderte Essigsäure zu vertreiben, und der Rückstand mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahirt. Nach Verdampfen des Aethers wurde die zurückbleibende Krystallmasse (0.8 g) zur Analyse aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Schmp. 183°.

0.1758 g Sbst.: 0.2637 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₄H₆O₄. Ber. C 40.68, H 5.08.

Gef. » 40.90, » 5.39.

Auch in allen ihren sonstigen Eigenschaften erwies sich die gebildete Substanz als Bernsteinsäure.

Die Untersuchung der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Alkylgruppen bitten wir uns noch auf einige Zeit vorbehalten zu dürfen.

Organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin.

**Berichtigung zur Abhandlung von William A. Noyes:
Ueber die Camphersäure; Synthese von Dimethylcyanocarbox-
äthylcyclopentanon (S. 2268).**

Die Sätze S. 2290, Z. 2 v. u. bis S. 2291, Z. 3 v. o. sind zu streichen und durch die folgenden zu ersetzen:

»Diese Formel ist von Bouveault (Chem.-Ztg. 21, 762) vorgeschlagen worden. In dem Referat des »Chemischen Centralblatts« über Bouveault's Abhandlung (1897, II, 856) ist durch ein Versehen die Stellung der Carbonyl- und Methyl-Gruppe vertauscht.«

Berichtigungen.

Jahrg. 32, Heft 6, S. 919, Z. 15 v. o. lies: Aethylaminsalz statt Natriumsalz

» 32, » 12, » 2083, » 24 v. o. » Pinen statt Pinol.

» 32, » 12, » 2083, » 25 v. o. »

